

14族元素とモリブデンの結合を持つ新規錯体の合成  
とその反応性に関する研究

1997年 12月

周 大 揚

①

14族元素とモリブデンの結合を持つ新規錯体の合成  
とその反応性に関する研究

横浜国立大学大学院工学研究科

物質工学専攻伊藤 卓研究室

94D4017

周 大揚

## 目次

要旨	-i-
緒言	-1-
第一部 第 14 族元素化合物の光反応および光誘起電子移動反応	-11-
第一章 緒論	-11-
第二章 単純なアルキル置換有機ゲルマニウム化合物および関連化合物の真空紫外光による光反応	-12-
2-1. ペルアルキルモノー、ジー、トリーゲルマンの真空紫外光による光反応	-12-
2-2. ペルアルキルシランおよび環状シランの真空紫外光による光反応	-18-
2-3. ペルアルキルシリルゲルマンおよびシリルスタナンの真空紫外光による光反応	-22-
第三章 有機 14 族元素化合物の光誘起電子移動反応	-25-
3-1. 緒論	-25-
3-2. 結果と考察	-26-
第四章 実験の部	-30-
第二部 ケイ素とモリブデンの結合を持つ新規錯体の合成と反応	-41-
第一章 緒論	-41-
第二章 $[\text{MoH}_4(\text{dppe})_2]$ (1) とフェニルシランとの反応	-47-
2-1. $[\text{MoH}_4(\text{dppe})_2]$ (1) と過剰量のフェニルシランとの反応	-47-
2-2. $[\text{MoH}_2(\text{SiH}_2\text{Ph})\{\text{Si}(\text{Ph})\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PhPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2\}]$ (2) の構造解析	-47-
2-3. $[\text{MoH}_4(\text{dppe})_2]$ (1) と当量のフェニルシランとの反応	-52-
2-4. $[\text{MoH}_3\{\text{Si}(\text{Ph})\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PhPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2\}]$ (3) のキャラクターゼーション	-52-
2-5. 推定反応機構	-55-
2-6. $[\text{MoH}_4(\text{dppe})_2]$ (1) と <i>p</i> -トリルシランの反応	-58-
2-7. $[\text{MoH}_4(\text{dppe})_2]$ (1) とジフェニルシランとの反応	-59-
2-8. $[\text{MoH}_3\{\text{Si}(\text{Ph})_2\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PhPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}\}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]$ (6) の構造解析	-59-

2-9. 実験の部	-64-
第三章 トリヒドリド錯体 <b>3</b> の各種試薬との反応	-74-
3-1. 緒論	-74-
3-2. $[\text{MoH}_3\{\overline{\text{Si}(\text{Ph})\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PhPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2}\}]$ ( <b>3</b> ) とフェニルシランの反応	-76-
3-3. $[\text{MoH}_3\{\overline{\text{Si}(\text{Ph})\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PhPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2}\}]$ ( <b>3</b> ) と酸素の反応	-77-
3-4. $[\text{Mo}(\eta^2\text{-O}_2)\{\overline{\text{Si}(\text{Ph})\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PhPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2}\}]$ ( <b>7</b> ) の構造解析	-77-
3-5. $[\text{MoH}_3\{\overline{\text{Si}(p\text{-tolyl})\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PhPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2}\}]$ ( <b>3</b> ) と酸素との反応	-81-
3-6. $[\text{MoH}_3\{\overline{\text{Si}(\text{Ph})\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PhPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2}\}]$ ( <b>3</b> ) とカルボン酸の反応	-82-
3-7. $[\text{MoH}_2(\text{OCOR-}O)\{\overline{\text{Si}(\text{Ph})\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PhPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2}\}]$ ( <b>9</b> ) のキャラクタリゼーション	-82-
3-8. 錯体 <b>9</b> の生成の推定機構	-89-
3-9. 錯体 <b>3</b> とヨードメタンとの反応	-90-
3-10. 実験の部	-91-
総括	-102-
謝辞	-110-

## 要旨

次世代の化学技術を支える新機能材料として注目されている分野の一つに、有機 14 族化合物の化学がある。最近では、ポリシラン類など有機ケイ素化合物の機能開発、及びその実用化が極めて精力的に行われていることに加えて、周期表でケイ素元素の下に位置するゲルマニウムの化合物の性質に関する研究もまた非常に重要である。

ところで、ヒドロシリル化反応に代表される有機合成や、高分子のポリシランなどの合成に関連して、遷移金属錯体の触媒作用が注目され、シリル、シリレン基の配位した遷移金属錯体の合成と性質、それに構造解析の研究が活発に行われている。

本論文の第一部では、まず、まだ比較的研究例の少ない、ポリゲルマンの最も基本的なモデルとして、テトラブチルゲルマンおよびヘキサメチルジゲルマンを選び、ゲルマニウム-炭素およびゲルマニウム-ゲルマニウム結合の真空紫外光に対する基本的な光化学的挙動を検討した。また、関連化合物であるテトラアルキルシラン、オクタメチルトリゲルマンなどの光分解も併せて検討した。

飽和炭化水素のケイ素類似体であるペルメチルポリシラン類は、特徴的な吸収極大を 230~290 nm に示し、この吸収帯を低圧水銀灯で励起すると、シリレンの脱離及びケイ素-ケイ素結合のホモリシスを起こして開裂することが知られている。モノゲルマンの真空紫外光照射では、炭素-ゲルマニウム結合の切断が起きて対応するアルキルラジカルおよびゲルミルラジカルが発生し、それからの水素の引き抜きでトリアルキルゲルマンが、またカップリングでジゲルマンが生成することが分かった。このとき重水素による標識実験から生成したゲルミルラジカルはシリルラジカルと同様に再分配反応をすることが強く示唆された。ジゲルマンおよびトリゲルマンでは、ゲルミレンの脱離とゲルマニウム-ゲルマニウム結合の切断が競争的に起こり、アルキル基の鎖長が長くなるにつれて、前者の過程が優先することが明らかとなった。また、中間に介在するゲルミルラジカルには、不均一化反応を起こす過程が存在することが示された。

次に、比較的弱い電子供与性のテトラブチルシラン、テトラブチル

ゲルマンおよびテトラブチルスズ、電子受容体であるトリフルオロメチル置換ベンゼン存在下での光照射反応を検討した。その結果、テトラブチルスズの場合には、フッ素原子の遊離を伴ってベンジル位のブチル化が主として起こるのに対して、ゲルマンおよびシランの場合には、 $\sigma$ -M-C 結合の加フッ素開裂が起こり、それぞれトリブチルフルオロゲルマンおよびトリブチルフルオロシランを生成することが分かり、同じ 14 族の間でも、元素の種類によって主反応が異なることが明らかになった。

本論文の第二部ではテトラヒドリドモリブデン錯体とフェニルシランやトリルシランとの種々の条件下での反応を検討し、その結果熱反応により、予想されるケイ素-モリブデンの結合だけではなくケイ素と配位子である dppe ( $\text{dppe} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ) のフェニル基のオルト位の炭素との間にも結合が生じた新規なダブルキレート錯体が得られることを見出した。以下、その概要について述べる。

まず、テトラヒドリドモリブデン錯体  $[\text{MoH}_4(\text{dppe})_2]$  (**1**) と、フェニルシランとの種々の条件下での反応を検討し、生成する錯体の各種スペクトルによるキャラクタリゼーションと、X線構造解析を行った。その結果錯体 **1** を過剰量のフェニルシラン存在下でトルエン中、 $110^\circ\text{C}$  に加熱すると、2 分子のフェニルシランが酸化的付加をした生成物 **2** が得られたが、この錯体は、X線結晶解析の結果、通常フェニルシリル配位子の他に、ケイ素がモリブデンだけではなく、dppe 配位子のフェニル基の二つのオルト炭素にも結合した、極めてユニークなダブルキレート構造を持った錯体であることが分かった。さらに、この反応を、**1** に対して同量のフェニルシランを用いて同じ条件下で行うと、**2** と同じダブルキレート骨格を持ったトリヒドリド錯体 **3** が得られた。

ひきつづき、新規錯体 **3** の各種試薬との反応性についても検討した。錯体はフェニルシランと反応し、上述の錯体 **2** を生じた。また、錯体 **3** は空気に対して極めて敏感であるが、**3** を THF 溶液中で酸素と反応させたところ、酸素分子が side-on で配位した二酸素錯体 **7** を与えた。**7** については IR、NMR スペクトルなら

びにX線構造解析によってその構造を明らかにした。さらに、錯体 **3** はギ酸、酢酸、安息香酸などのカルボン酸と反応し、単座配位のカルボキシラト配位子を持つ、ジヒドリドカルボシラト錯体 **9** を生成した。

以上、本論文では、アルキルモノーゲルマン、ージゲルマン、ートリゲルマンの光反応性を検討し、その光化学挙動を明確にした。さらに、いくつかのケイ素ーモリブデン結合を含む新規錯体を合成し、それらの構造および反応性を示した。

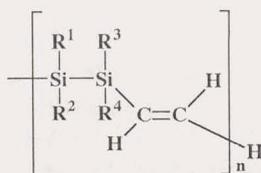
## 緒言

有機金属化学は、典型元素に含まれる金属の化学と遷移金属の化学の二つに分類することができる。<sup>1)</sup> 典型元素の中でも 14 族元素化合物の特性は特に注目を集めている。ポリジフェニルシランが Kipping によって初めて合成されたのは 1924 年であった。<sup>2)</sup> このポリマーはどのような有機溶媒にも溶けず、加熱しても溶解することなしに分解する。従って成形することはもちろんのこと、繊維状にも、フィルム状にも加工できないので学術的にはいうにおよばず、工業的にもほとんど興味は示されなかった。しかし、1975 年に、Yajima らがポリジメチルシランから  $\beta$ -シリコンカーバイド繊維への変化を明らかにして以来注目されるようになり、<sup>3),4)</sup> さらに有機溶媒に溶け、成形したり、フィルム状あるいは繊維状に加工しうるポリシランが合成されるにいたって、この分野はにわかに脚光をあびるようになった。

ポリシランあるいは、Si-Si 結合と炭素やヘテロ原子からなる  $\pi$  電子系とを繰り返し単位とするポリマーは、ケイ素上の  $\sigma$  電子が非局在化しているために、導電性材料として優れた特性が期待され、この面での応用の研究が活発に行われている。また、これらのポリシランは、光特性を利用することによって微細加工ができるという利点をもかねそなえる。導電性を示すものとしては、たとえばポリシラン (1) や導電性ジシラニレン- $\pi$  電子系ポリマー (2, 3, 4) などがある。<sup>5),6)</sup>

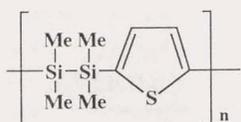


(1)

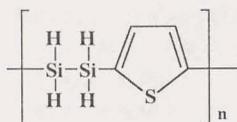


(2)

- 2a.  $\text{R}^1=\text{R}^3=\text{Me}$ .  $\text{R}^2=\text{R}^4=\text{Ph}$   
 2b.  $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{Me}$ .  $\text{R}^3=\text{R}^4=\text{Ph}$   
 2c.  $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{R}^3=\text{R}^4=\text{Ph}$



(3)

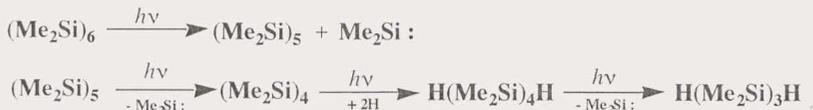


(4)

前述したように、ポリシランは加熱によって結晶性の  $\beta$ -シリコンカーバイドを生成するがこれは無機材料への応用が期待される分野である。<sup>3),4)</sup>

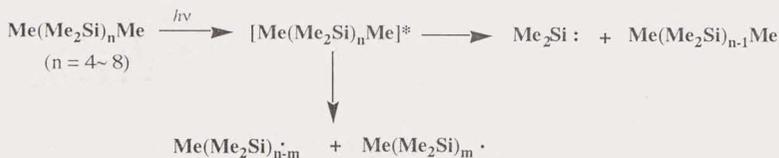
また、ポリシランのもう一つの特徴は、アルキル基のような多重結合をまったく含まない置換基だけから成り立っているものでも強い吸収を紫外外部に示すことであり、光照射によって、興味深い挙動が観測されている。例えば、環状ポリシランのシクロヘキサシランを 254 nm の紫外光で照射すると、2 個のケイ素活性種であるシリレンが放出さ

れ環の縮小が起こる。生成したシクロペンタシランはさらに光を吸収して再びシリレンを放出し四員環を与える。シクロテトラシランはラジカル的に開裂し、1,4-ジヒドロテトラシランを与えるものと思われるが、これは紫外部に吸収を持つので、さらに光分解を受け、ジメチルシリレンを放出して、最終的には1,3-ジヒドロトリシランになる。<sup>7)</sup>(Scheme 1)



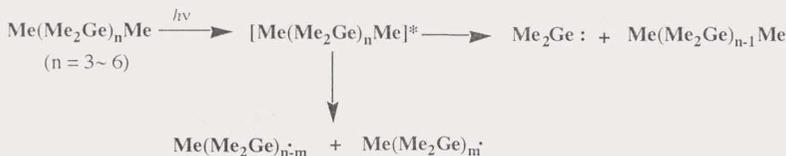
### Scheme 1

一方、鎖状メチルポリシラン( $n = 4 \sim 8$ )をシクロヘキサン中、窒素気流下で光照射すると、二つの経路で分解が起こることが見い出されている。すなわち、ジメチルシリレンを次々と放出してトリシランになる経路と、骨格を形成するケイ素-ケイ素結合がラジカル的に切断される経路である。(Scheme 2)<sup>8)</sup>



### Scheme 2

また、このポリシランの研究に刺激され、ポリゲルマンの光化学も研究されるようになってきた。ペルアルキルゲルマン類の光分解反応についてはいくつかの報告例がある。<sup>9)-12)</sup>ポリシランと同様に、ポリゲルマンに於いてもゲルマニウム-ゲルマニウム結合の $\sigma-\sigma^*$ 励起に基づく吸収極大が紫外領域(233~255 nm)にあり、この吸収極大付近の光を低圧水銀灯で照射すると、ポリシランと類似した光化学的開裂を起こすことが報告された。<sup>13)</sup>これは以下の二つの競争する過程から成るとされている。すなわち、第一はゲルミレンを放出して、ゲルマニウム鎖を一個短縮する過程である。第二の過程はゲルマニウム-ゲルマニウム結合の光化学的ホモリシスで、この結果ゲルミルラジカルが二個発生する(Scheme 3)。



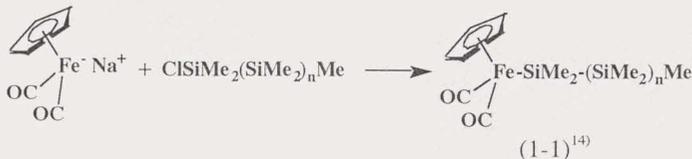
Scheme 3

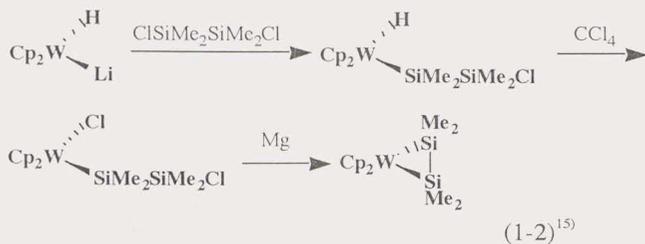
本論文の第一部ではポリゲルマンの最も基本的なモデルとして、テトラブチルゲルマンおよびヘキサメチルジゲルマンを選び、ゲルマニウム-炭素およびゲルマニウム-ゲルマニウム結合の真空紫外光に対する基本的な光化学的挙動を検討した。また、関連化合物であるテトラアルキルシラン、オクタメチルトリゲルマンなどの光分解も併せて検討した。その結果モノゲルマンの真空紫外光照射では、炭素-ゲルマニウム結合の切断が起きて対応するアルキルラジカルおよびゲルミルラジカルが生成し、それらからの水素引き抜きでトリアリキルゲルマンが、またカップリングでジゲルマンが生成することが分かった。ジゲルマンおよびトリゲルマンでは、ゲルミレンの脱離とゲルマニウム-ゲルマニウム結合切断が競争的に起こり、アルキル基の鎖長が長くなるにつれて、前者の過程が優先することが明らかとなった。また、中間に介在するゲルミルラジカルには、不均一化反応を起こす過程が存在することが示された。

この論文の第二部は、典型元素の有機金属化合物であるフェニルシランと、テトラヒドロドモリブデン錯体の熱反応生成物の構造と反応性に関する研究である。

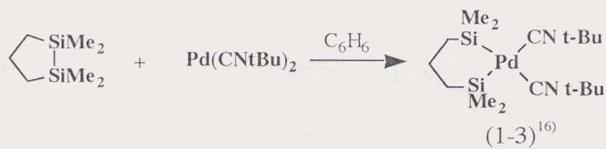
近年、ポリシランの優れた性質から、その工業的な合成法の研究が活発に行われ、さらに、オレフィン類のヒドロシリル化、ジシリル化反応についても数多く研究されている。ケイ素-遷移金属間の結合を持つ遷移金属シリル錯体およびシリレン錯体は反応の中間体として研究されるのみならず、新規な機能材料としての特有な性質が注目されている。これらの遷移金属-ケイ素結合を持つ錯体の合成方法には、たとえば以下のような例がある。

#### 1. 遷移金属化合物とクロロシランとの反応

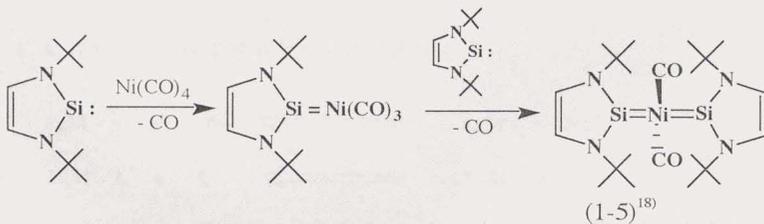




2. 低酸化状態金属への Si-H、Si-Si 結合の酸化的付加反応



3. シリレン配位子と錯体との反応



一方、有機遷移金属錯体は様々な反応性を示すことが知られているが、基本となる反応は下記のように分類できる。<sup>1)</sup>

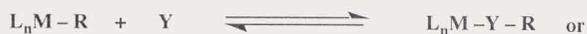
1. 配位子交換反応（置換反応を含む）



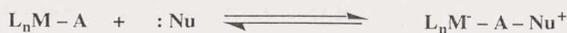
2. 酸化的付加および還元的脱離反応



3. 挿入反応および脱離（逆挿入）反応



4. 結合配位子への求核および求電子の反応



ところで配位子としてヒドリド基を有する化合物は直接炭素-金属結合を持たないものでも、性質が似ているところがあるため、有機金属化合物と同じカテゴリーで議論される。このような化合物は一般に配位不飽和な活性中間体の前駆体として、あるいは触媒反応に於ける中間体として、温和な条件下、特異的な反応を示すことが多く、多種の新たな反応性の発見に期待が寄せられている。

一般にヒドリド錯体の化学的な特徴とってつぎの4つが考えられる。

1. ヒドリド配位子はその小ささ故に立体障害が小さく中心金属が他の基質の攻撃を受けやすい。

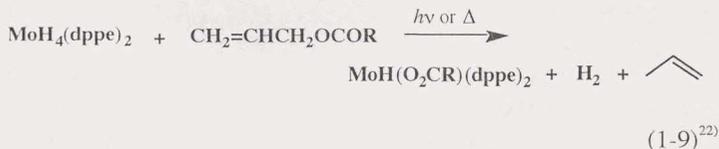
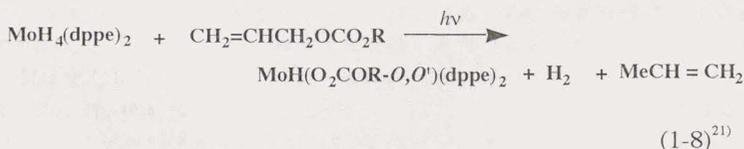
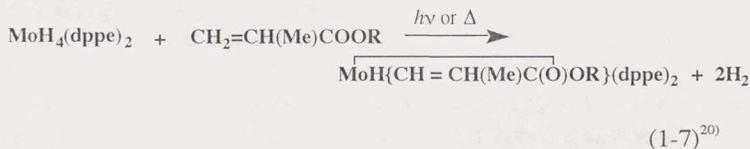
2. 比較的高い形式酸化数をとるにもかかわらず、中心金属は低原子価的な挙動を示すことが多い。

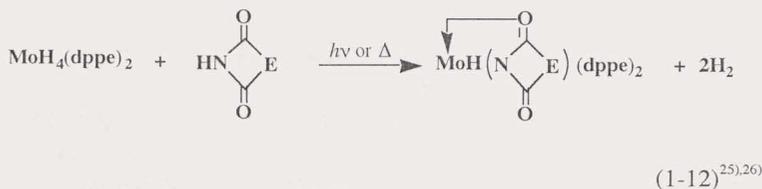
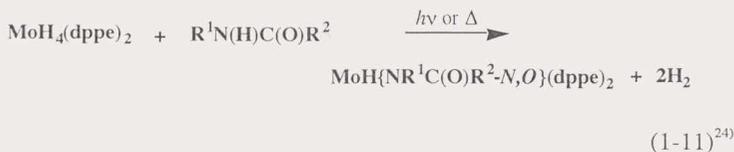
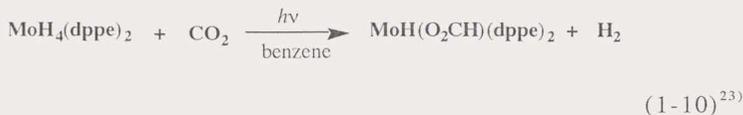
3. ヒドリド配位子を分子状水素として放出することにより、容易に配位的不飽和状態をとることができる。

4. M-H 結合はオレフィンや C=O といった不飽和基の挿入を容易に受ける。

実際に、このような興味深い性質を有するヒドリド錯体は、比較的早い時期から研究が行われた。そして、これまで種々のヒドリド錯体が合成され、さまざまな反応性が報告された。当研究室でもモリブデン 4 価のヒドリド錯体

[MoH<sub>4</sub>(dppe)<sub>2</sub>] (1) (dppe=Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>) が溶液中光照射あるいは加熱することによって容易に水素を放出し段階的に 2 価および 0 価の活性な配位的に不飽和な中間種を生成することに注目し、この配位不飽和の中間種への C-H、C-O、O-H、N-H 結合の選択的な酸化的付加ならびに Mo-H 結合への二酸化炭素の挿入などの反応を行い、種々の新規な錯体を合成すると同時に、機能性材料への展開も試みている。





これらの反応の延長として、錯体 **1** と 14 族典型元素を含む化合物の反応は興味を持たれる。一般に、有機遷移金属錯体と有機 14 族元素化合物の反応に於いては、しばしば Si-H あるいは Si-Si 結合の開裂を伴う酸化的付加反応が起こることがある。従来これらの研究は 4 族や 8 族の遷移金属を用いた場合が多く、例えば  $[\text{Cp}_2\text{TiH}_2]$  はヒドロシランからポリシランを合成する際に有効な触媒として研究されている。<sup>27)</sup> また、白金錯体とヒドロシランの反応で生成するシリル白金錯体はシリル基のトランス効果やトランス影響によるいろいろと興味深い性質が報告されている。<sup>28)</sup> 一方、6 族の有機金属錯体と有機 14 族元素化合物の反応を検討した例はまだ比較的少ない。最近、Kubas らは  $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{R}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PR}_2)_2]$  ( $\text{R} = \text{Et}, ^i\text{Bu}, \text{Ph}, \text{CH}_2\text{Ph}$ ) とシランやジフェニルシラン、フェニルシランを反応させ、Si-H  $\sigma$  結合がモリブデンに配位した  $\eta^2\text{-R}_n\text{SiH}_{4-n}$  錯体を得た。<sup>29),30)</sup> しかし、 $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{dppe})_2]$  の場合には反応は可逆的であり、生成物の単離はできなかったと報告している。<sup>29)</sup> dppe の場合は、エチル基に比べれば電子吸引性のフェニル基がリン原子と結合することにより、リン原子上の電子密度が低下し、モリブデンから Si-H 結合への逆供与が十分でないためにシランはモリブデンから離れやすくなると考えられる。このように 6 族の有機遷移金属錯体とシラン類の反応については、特に興味ある研究の展開が期待される。

本論文の第二部では、テトラヒドリドモリブデン錯体とフェニルシランやトリルシランの加熱下における反応を検討し、その結果予想されるケイ素-モリブデンの結合だけではなくケイ素と配位子の dppe のフェニル基のオルト位の炭素との間にも結合が生じた新規なダブルキレート錯体が得られることを見出した。以下、その概要について述べる。

まず、テトラヒドリドモリブデン錯体  $[\text{MoH}_4(\text{dppe})_2]$  (**1**) ( $\text{dppe} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{-CH}_2\text{PPh}_2$ ) と、フェニルシランとの種々の条件下での反応を検討し、生成する錯体の各種スペクトルによるキャラクタリゼーションと、X線構造解析を行った。錯体 **1** を過剰量のフェニルシラン存在下トルエン中で  $110^\circ\text{C}$  に加熱すると、2分子のフェニルシランが酸化付加をした生成物  $[\text{MoH}_2(\text{SiH}_2\text{Ph})\text{-}\{\text{Si}(\text{Ph})\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PhPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2\}]$  (**2**) が得られたが、この錯体は、X線結晶解析の結果、通常のフェニルシリル配位子の他に、ケイ素がモリブデンだけではなく、dppe のフェニル基の二つのオルト炭素にも結合した、極めてユニークなダブルキレート構造を持った錯体であることが分かった。さらに、この反応を、**1** に対して当量のフェニルシランを用いて同じ条件下で行うと、**2** と同じダブルキレート骨格を持ったトリヒドリド錯体  $[\text{MoH}_3\{\text{Si}(\text{Ph})\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PhPCH}_2\text{CH}_2\text{-PPh}_2\}_2\}]$  (**3**) が得られた。

つづいて、新規錯体  $[\text{MoH}_3\{\text{Si}(\text{Ph})\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PhPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2\}]$  (**3**) の各種試薬との反応性についても検討した。錯体 **3** はフェニルシランと反応し、上述の錯体 **2** を生じた。また、錯体 **3** は空気に対して極めて敏感であるが、**3** を THF 溶液中で酸素と反応させたところ、酸素分子が side-on で配位した二酸素錯体  $[\text{MoH}(\eta^2\text{-O}_2)\{\text{Si}(\text{Ph})\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PhPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2\}]$  (**7**) を与えた。**7** については IR、NMR スペクトルならびに X線構造解析によってその構造を明らかにした。さらに、錯体 **3** はギ酸、酢酸、安息香酸などのカルボン酸と反応し、単座配位のカルボキシラト配位子を持つ、ジヒドリドカルボシラト錯体  $[\text{MoH}_2(\text{OCOR-O})\text{-}\{\text{Si}(\text{Ph})\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PhPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2\}]$  (**9**) ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}$ ) を生成した。

以上、本論文では、アルキルモノ-ゲルマン、-ジゲルマン、-トリゲルマンの光反応性を検討し、その光化学挙動を明確にした。さらに、いくつかのケイ素-モリブデン結合を含む新規錯体を合成し、それらの構造および反応性を示すことが出来た。

## 参考文献

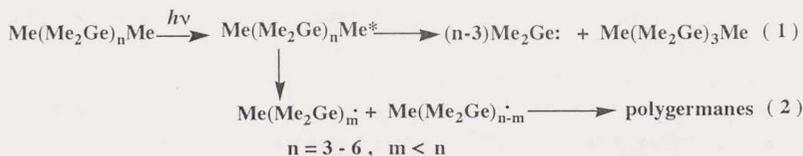
- 1) 山本 明夫 「有機金属化学」、裳華房 (1985).
- 2) F. S. Kipping, *J. Chem. Soc.*, **125**, 2291 (1924).
- 3) S. Yajima, J. Hayashi and M. Omori, *Chem. Lett.*, 931 (1975).
- 4) S. Yajima, K. Okamura and J. Hayashi, *Chem. Lett.*, 1209 (1975).
- 5) P. John, I. M. Oden and J. Wood, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1496 (1983).
- 6) J. Ohshita, D. Kanaya, M. Ishikawa and Y. Yamanaka, *J. Organomet. Chem.*, **369**, C 18 (1989).
- 7) M. Ishikawa and M. Kumada, *Adv. Organomet. Chem.*, 1951 (1981).
- 8) M. Ishikawa, T. Takaoka and M. Kumada, *J. Organomet. Chem.*, **42**, 333 (1972).
- 9) K. Mochida, I. Yoneda and M. Wakasa, *J. Organomet. Chem.*, **399**, 53 (1990).
- 10) K. Mochida, H. Chiba and M. Okano, *Chem. Lett.*, 109 (1991).
- 11) K. Mochida and S. Tokura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 1642 (1992).
- 12) K. Mochida and S. Tokura, *Organometallics.*, **11**, 2752 (1992).
- 13) M. Okano and K. Mochida, *Chem. Lett.*, 702 (1990).
- 14) H. K. Sharama and K. H. Pannel, *Chem. Rev.* **95**, 1351 (1995).
- 15) D. H. Berry, J. H. Chey, H. S. Zipin and P. J. Carroll, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 452 (1990).
- 16) C. R. Recatto, *Aldrichimica Acta*, **28**, 85 (1995).
- 17) T. S. Koloski, D. C. Pestana, P. J. Carroll and D. H. Berry, *Organometallics.*, **13**, 489 (1994).
- 18) a) M. Denk, R. Hayashi and R. West, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 33, (1994). b) M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wager and N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 2691 (1994). c) M. Kira and H. Sakurai, *Kagaku(Kyoto)* **49**, 876 (1994).
- 19) T. Ito, A. Takahashi and S. Tamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 3489 (1986).
- 20) T. Ito, H. Tosaka, S. Yoshida, K. Mita and A. Yamamoto, *Organometallics.*, **5**, 735 (1986).
- 21) T. Ito, K. Hamamoto, S. Kurishima and K. Osakada, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1645 (1990).

- 22) T. Ito, T. Matsubara and Y. Yamashita, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2407 (1990).
- 23) T. Ito and T. Matsubara, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2241 (1988).
- 24) T. Ito, S. Kurishima, M. Tanaka and K. Osakada, *Organometallics.*, **11**, 7 (1992).
- 25) S. Kurishima and T. Ito, *Chem. Lett.*, 1299 (1990).
- 26) S. Kurishima, N. Matsuda, N. Tamura and T. Ito, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1135 (1991).
- 27) J. F. Harrod, T. Ziegler and V. Tschinke, *Organometallics*, **9**, 897 (1990).
- 28) F. Ozawa, T. Hikida and T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2844 (1994).
- 29) X-L Luo, G. J. Kubas, J. C. Bryan, C. J. Burns and C. J. Unkefer, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 10312 (1994).
- 30) X-L Luo, G. J. Kubas, C. J. Burns, J. C. Bryan and C. J. Unkefer, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 1159 (1995).

## 第一部 第 14 族元素化合物の光反応および光誘起電子移動反応

### 第一章 緒論

代表的な有機ケイ素化合物の一つであるベルメチルポリシラン類は飽和炭化水素のケイ素類縁体であるが、紫外部の  $230\text{m}\mu \sim 290\text{m}\mu$  に特徴的な吸収極大を示す。この吸収はケイ素-ケイ素結合鎖の  $\sigma-\sigma^*$  励起に基づくものであって、その極大波長はポリシラン鎖長に依存する。<sup>1)</sup> この吸収帯を低圧水銀灯で励起すると、ポリシラン類はシリレンの脱離およびケイ素-ケイ素結合のホモリシスを起こし開裂することが知られている<sup>2)</sup>。最近になって、ゲルマニウム類縁体であるベルアルキルポリゲルマン類の光分解反応も報告されるようになった。<sup>3,6)</sup> ポリシランと同様に、ポリゲルマンもゲルマニウム-ゲルマニウム結合の  $\sigma-\sigma^*$  励起に基づく吸収極大をほぼ同様の紫外領域 ( $233 \sim 255\text{nm}$ ) に示す。<sup>7)</sup> この吸収帯を低圧水銀灯で励起すると、ポリゲルマンもポリシランと形式的に類似した光化学的開裂を起こすことが報告されている。すなわち、Scheme 1 に示すように、第一はゲルミレンを放出して、ゲルマニウム鎖を一個短縮する過程である。この反応過程は生成物がトリゲルマンになるまで繰り返される (反応 1)。第二はゲルマニウム-ゲルマニウム結合の光化学的ホモリシスで、この結果ゲルミルジラジカル種が二個発生する (反応 2)。<sup>4)</sup>



Scheme 1.

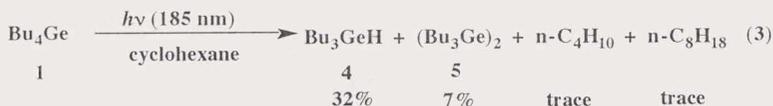
一方、より基本的なベルアルキルゲルマン類、すなわちヘキサメチルジゲルマン (2) およびオクタメチルトリゲルマン (3) の吸収極大はオリゴゲルマン類に比べて短波長側に位置し、それぞれ  $194\text{nm}$  ( $\epsilon 16000$ ) および  $218\text{nm}$  ( $\epsilon 8830$ ) である。<sup>7)</sup> また、テトラメチルシランの吸収極大が  $164\text{nm}$  ( $\epsilon 8000$ )<sup>8)</sup> であることから、テトラ ( $n$ -ブチル) ゲルマンの吸収極大は  $180\text{nm}$  以下であると予想される。ヘキサアルキルシリルゲルマンの吸収極大もヘキサアルキルジシランあるいはヘキサアルキルジゲルマンとほぼ同様  $200\text{nm}$  以下に位置すると予想される。本研究ではゲルマン類の基本的な光化学的挙動を明らかにすることを目的として、以下単純なベルアルキルモノー、ジー、トリゲルマンおよび関連化合物の真空紫外光を用いた光分解<sup>9)</sup>を検討した。

## 第二章. 単純なアルキル置換有機ゲルマニウム化合物および関連化合物の真空紫外光による光反応

### 2-1. ペルアルキルモノー、ジー、トリーゲルマンの真空紫外光による光反応

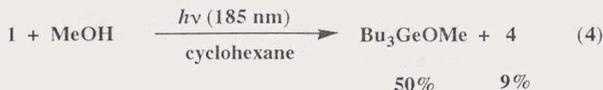
#### 1. テトラ(*n*-ブチル)ゲルマンの真空紫外光による光分解

テトラ(*n*-ブチル)ゲルマン (1) の 0.1 M のシクロヘキサン溶液に真空紫外光 (185 nm) を 10 分間照射した後、反応溶液をそのまま直接 GLC で分析すると共に、生成物を定量した。1 の変換率は 16 % で、トリ(*n*-ブチル)ゲルマン (4) が 32%、ヘキサ(*n*-ブチル)ジゲルマン (5) が 7% 生成していることがわかった (反応 3)。さらに、この反応液を GC-MS で分析し、4 および 5 の他に微量の *n*-ブタンおよび *n*-オクタンが検出されたが、ブテンは検出されなかった。4 および 5 の生成は中間にゲルミルラジカルが生成することを明確に示している。



次に、トリ(*n*-ブチル)ゲルマン (4) のゲルマニウム原子上の水素の由来を明らかにする目的で、上と同条件で 1 を重水素化溶媒、シクロヘキサン- $d_{12}$  を用いて光分解した。

その結果、得られたトリ(*n*-ブチル)ゲルマン (4) には、その質量スペクトル (MS) の検討から重水素が導入されていないことがわかった。したがって、この水素は溶媒分子の水素ではなく、1 もしくは中間に生成するゲルミルラジカルとの再分配反応に由来すると考えられる。シリルラジカルは容易に再分配反応することが知られているが、<sup>10)</sup>ゲルミルラジカルに関しては、未だこの点は明確にされていない。そこで、もし、実際にトリ(*n*-ブチル)ゲルマン (4) が光分解で発生したゲルミルラジカルとの再分配反応に依るものであれば、反応系中にゲルメン 6 が同時に発生しているはずである。そこで、6 を捕捉する目的で、1 (0.1 M) を含むメタノール (1 M) -シクロヘキサン溶液中で、真空紫外光による光分解を行った。<sup>11)</sup> その結果、予期したトリ(*n*-ブチル)メトキシゲルマン (7) が 4 (9%) とともに 47% 生成した (変換率 13%) (反応 4)。



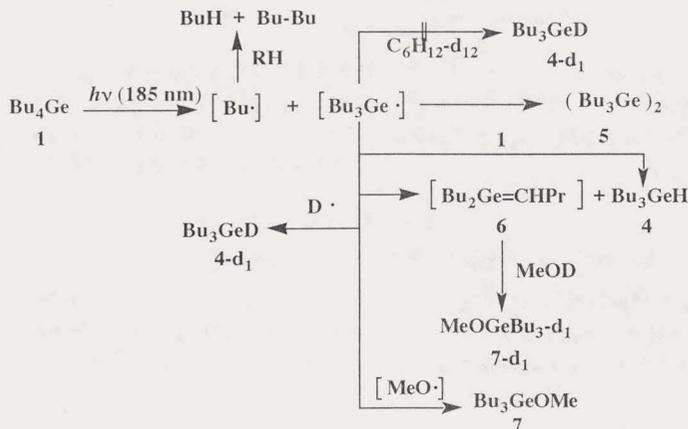
そこで、実際に 7 がゲルメンのメタノール付加生成物であることを確認するために、同条件下、1 を重水素化メタノール (MeOH- $d_1$ ) のシクロヘキサン溶液中で光分解した。しかし、得られたメトキシゲルマン (7) および 4 の MS の検討から、すなわち 7/7- $d_1$  および 4/4- $d_1$  はおよそ 4 であることが示された。このことは真空紫外光照射下でメタノールが水素-酸素結合の切断をうけて、メトキシラジカルおよび水素原子が生成することを考慮すると (反応 5)、<sup>120</sup>7 の生成は Scheme 2 に示すように、反応の主経路がメタノールの光分解で生成したメトキシラジカルとゲルミルラジカルのカップリングであると理解される。



しかしながら、主生成物ではないが、7- $d_1$  が生成したことは、メタノールがゲルマン 6 に付加する過程が存在していると考えられる。しかし、重水素化メタノール自身の光分解が競争して起こり、メトキシラジカルが系中に生成しているので、重水素化されていないメタノールの生成および種々の重水素交換反応の可能性があり、この点に関しては今後の検討が必要である。

以上の結果を Scheme 2 にまとめる。すなわち、ゲルマニウム-炭素結合が開裂して、(n-ブチル)ラジカルとゲルミルラジカルを生成し、前者は n-ブタンおよび n-オクタンとなる。後者はカップリングしてジゲルマンとなるが、同時に、1 から水素引き抜きまたは再分配反応して、トリ(n-ブチル)ゲルマン 4 を与える。

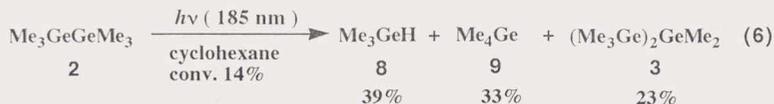
Scheme 2



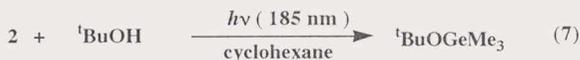
## 2. ヘキサメチルジゲルマンの真空紫外光による光分解

ヘキサメチルジゲルマン (2, 0.1 M) のシクロヘキサン溶液に真空紫外光を 7 分間

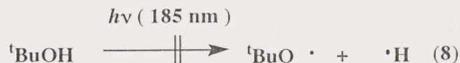
照射すると、**2** が 14% 消費され、トリメチルゲルマン (**8**)、テトラメチルゲルマン (**9**) およびオクタメチルトリゲルマン (**3**) が、それぞれ 39、33 および 23% の収率で生成した (反応 **6**)。



ヘキサ(*n*-ブチル)ジゲルマン (**5**) の場合は同条件で、10 分間照射すると、30% 程消費されて、低収率ではあるが、トリ(*n*-ブチル)ゲルマン (**4**) およびテトラ(*n*-ブチル)ゲルマン (**1**) がそれぞれ 17% および 9% 生成した。また、**2** の光分解で **3** と共に **9** が生成することから、より高級なオリゴゲルマンと同様に、**2** は光照射で効率よくジメチルゲルミレンを放出することを示している。**1** の光分解と同様に、ヒドロゲルマン (**8**) の生成はゲルマニウム-ゲルマニウム結合のホモリシスによるゲルミルラジカルの発生を強く示唆している。そこで、実際に **8** の生成がゲルミルラジカルの再分配反応に依るのであれば、これに対応する 1,1-ジメチルゲルメン (**10**) が系中で発生することになる。この **10** を捕捉する目的で **2** (0.1 M) をシクロヘキサン中 *t*-ブチルアルコール (1 M) の存在下で光分解した。その結果、捕捉生成物 *t*-ブトキシトリメチルゲルマン (**11**) が 13% の **8** とともに 7% 生成することがわかった (反応 **7**)。

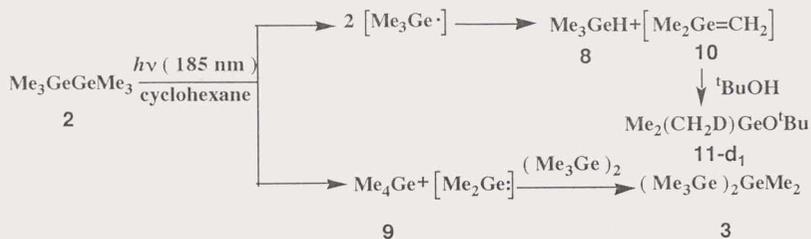


さらに、同様の反応条件で、重水素化 *t*-ブチルアルコール-*d*<sub>1</sub> (<sup>1</sup>BuOD) を用いたところ、ここではモノ重水素化体 (**11-d**<sub>1</sub>) が生成した。*t*-ブチルアルコールの真空紫外光分解ではメタノールと対照的にアルコキシラジカルは生成せず、炭素-酸素結合の切断が主反応であることが知られている (反応 **8**)。<sup>12)</sup>



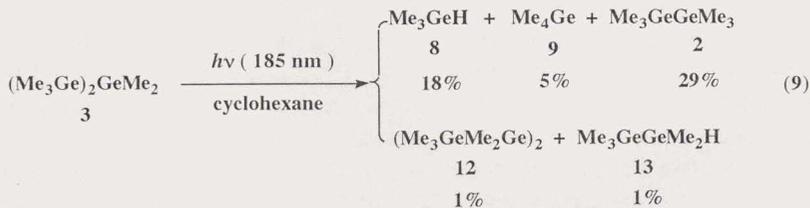
したがって、ここでは *t*-ブチルアルコールがゲルメンに直接極性付加して、**11** を与えたと考えられる。すなわち、アルキルゲルミルラジカル同様に再分配過程が存在することが定性的ではあるが示された。以上の結果は Scheme 3 にまとめられる。

Scheme 3



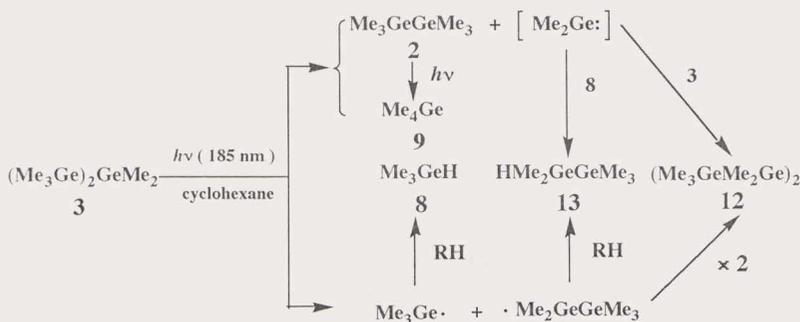
### 3. オクタメチルトリゲルマン (3) の真空紫外光による光分解

さらに、オクタメチルトリゲルマン (3) をシクロヘキサン中で同様の条件で 10 分間真空紫外光分解した後、反応液を直接 GLC で分析すると、3 は 20% 消費され、トリメチルゲルマン (8)、テトラメチルゲルマン (9)、ヘキサメチルジゲルマン (2)、ペンタメチルジゲルマン (13) およびドデカメチルテトラゲルマン (12) がそれぞれ 18、5、29、1 および 1% の割合で生成していることがわかった (反応 9)。



これらの生成経路を簡単に Scheme 4 に示す。

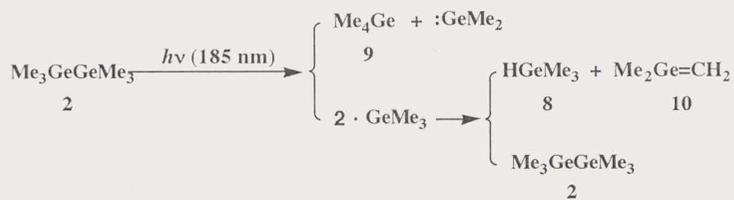
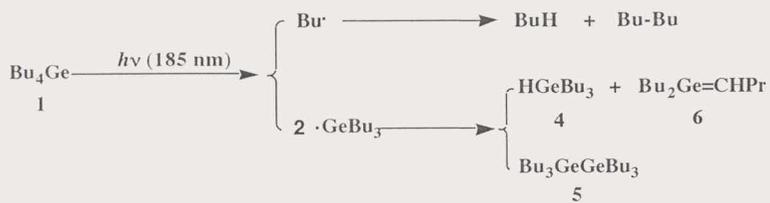
Scheme 4



ここで、**2** および **9** はそれぞれ出発原料トリゲルマン **3**、および一次生成物であるジゲルマン (**2**) のジメチルゲルミレン脱離生成物に相当し、**12** はトリゲルマン (**3**) へのジメチルゲルミレン挿入生成物か、もしくは **3** のゲルマニウム-ゲルマニウム結合のホモリシスで生成するペンタメチルジゲルミルラジカルのカップリング生成物とも考えることができる。ヒドロゲルマン、**8** および **13** は対応するゲルミルラジカルから生成したものであり、ジメチルゲルミレンの発生および挿入反応で相互変換が可能である。生成物の収率を比較すると、**13** の収率が **8** に比較して極めて低いことは、ジゲルミルラジカルからゲルミレンの脱離過程が存在していることを示唆している。<sup>15)</sup> また、トリゲルマン **3** ではゲルマニウム-ゲルマニウム結合のホモリシスに比較して、ゲルミレン発生がより速やかに起こることが示唆される。この結果は Scheme 4 にまとめた。

以上で得られた結果を Scheme 5 にまとめた。単純なテトラアルキルゲルマンは真空紫外光分解でゲルマニウム-炭素結合のホモリシスをおこし、対応するゲルミルラジカルおよびアルキルラジカルを与える。基本的なジゲルマンおよびトリゲルマンはより高級な同族体と同様に、2種の反応形式にしたがって光開裂をうけることが明かとなった。すなわち、第一はゲルミレンの発生であり、第二はゲルマニウム-ゲルマニウム結合のホモリシスである。このような光開裂反応で生成するトリアルキルゲルミルラジカルは再分配反応をおこすことが定性的に示された。

Scheme 5



## 2-2. ペルアルキルシランおよび環状ジシランの真空紫外光による光反応

### 1. ペルアルキルシランの真空紫外光による光分解

最も単純なテトラメチルシランは 165 nm 付近に吸収極大を示す。このテトラメチルシランを気相および液相で光照射すると、主反応として単純なケイ素-炭素結合の開裂とメタンの脱離を起こすと報告されている。<sup>16)</sup>しかし、ジメチルシリレンの発生はエタンの生成により示唆されているが、これは化学的に捕捉されてはならない。ここでは、より高級なアルキルシランすなわち、テトラ(*n*-ブチル)シラン (**14a**) およびテトラエチルシラン (**14b**) のシクロヘキサン溶液中における真空紫外光による光分解を検討した。

まず、テトラ(*n*-ブチル)シラン (**14a**) の 0.1 M シクロヘキサン溶液に真空紫外光(185 nm)を照射したところ、トリ(*n*-ブチル)ヒドロシラン (**15a**) が 20% 生成した。次に、中間シリルラジカルの再分配より生成が予想される生成物シリレンを捕捉するため、**14a** (0.1 M) をシクロヘキサン中メタノール (1 M) の存在下で光分解した。この結果、捕捉生成物メトキシトリ(*n*-ブチル)シラン (**16a**) がトリ(*n*-ブチル)ヒドロシラン (**15a**) の 22% とともに 78% 生成することがわかった。ゲルマンの場合と同様に重水素化メタノール (MeOD) を用いて同じ条件で照射したところ、期待されるメトキシトリ(*n*-ブチル)シラン (**16a**) が生成した。しかし、Dの含量は低く約 20% であった。次に、中間に生成した二価活性種シリレンを捕捉する目的で **14a** (0.1 M) にジエチルメチルシラン (1.0 M) を加えたシクロヘキサン溶液を同条件で照射したところ、シリレン捕捉生成物 1,1,1-ジエチルメチル-2-ジ(*n*-ブチル)ジシラン (**17a**) が 5% 生成した。このことは中間にシリレンが生成することを明確に示している。<sup>17a-17d)</sup>

つぎに、テトラエチルシラン (**14b**) をシクロヘキサンを溶媒として、真空紫外光により光分解したところ、トリエチルヒドロシラン (**15b**) が 32% 得られた。また、メタノールを存在させて上と同条件で光照射したところ、期待されるメトキシトリエチルシラン (**16b**) は 30% のトリエチルヒドロシラン (**15b**) とともに 70% の収率で生成した。また、生成したジメチルシリレンを捕捉するために、ジエチルメチルシランの存在下シクロヘキサン中で **14b** を光分解したところ、捕捉生成物 (**17b**) が 3% 得られた。以上の結果を Table 1 にまとめた。

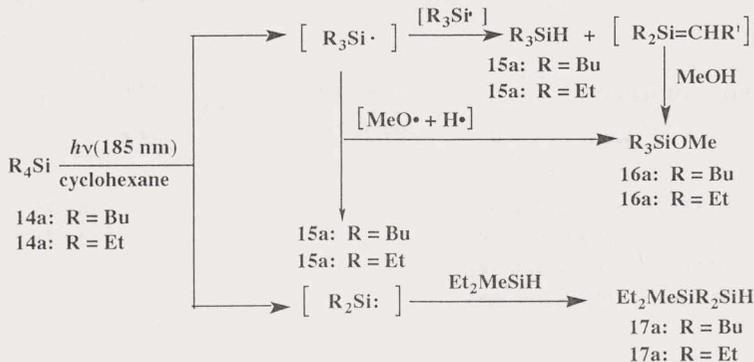
Table 1.

R <sub>4</sub> Si	Additive	Products and Yields(%)		
		15	16	17
R = Bu	none	20	-	-
	MeOH	22	78	-
	Et <sub>2</sub> MeSiH	16	-	5
R=Et	none	32	-	-
	MeOH	30	70	-
	Et <sub>2</sub> MeSiH	31	-	3

テトラアルキルシラン (14) の真空紫外光による光分解ではテトラアルキルゲルマン (1) と異なり、二価活性種シリレンを発生することが明確に示された。すなわち、シリレンの捕捉生成物ヒドロジシラン (17) がここで 5 および 3% と低捕捉収率ながら得られた。

テトラアルキルゲルマン (1) と同様にそれぞれメタノールまたは重水素化メタノール (MeOD) を用いて光分解を行ったところ、対応するアルコキシシランが得られたが、D の含量は低く約 20% 程度であった。これは、紫外光によりメタノールが開裂を受けるためその D 含有率が低下すると考えられる。また、低含量ながら重水素化物が生成していることはシリルラジカルとメトキシラジカルのカップリング反応が関与するためと考えられ、シリルラジカルが再分配する経路が存在することを示している。このことはシリルラジカルの一般的な反応性と一致している。

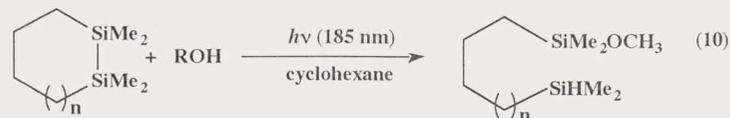
Scheme 6



ヘルアルキルシランの光反応機構を Scheme 6 にまとめた。まず、ケイ素-炭素結合が開裂してシリルラジカルが生成し、このシリルラジカルは再分配反応すると考えられる。また同時にシリルラジカルはメタノールの光分解で生成するメトキシラジカルおよび水素原子とカップリングして、対応するトリアルキルアルコキシシランおよびトリアルキルシランとなる。さらにケイ素-炭素結合のホモリシスと競争してシリレンの脱離過程が存在することがヒドロシランを用いた捕捉実験から明らかにされた。

## 2. 環状ジシランの真空紫外光による光反応

オルガノポリシランは、ケイ素-ケイ素  $\sigma$  結合に起因する強い吸収を紫外領域に示す。これはオレフィンの  $\pi-\pi^*$  吸収帯に対応するもので、ポリシランの極めて興味深い特性である。ポリシランはケイ素鎖が長くなるにつれて  $\sigma-\sigma$  共役のため、この吸収帯は長波長側に移動する。この吸収帯を低圧水銀灯で照射すると、ポリシランはケイ素-ケイ素シグマ結合が開裂して 2 個のシリルラジカルを与えるとともに、ケイ素原子 1 個の 2 価の反応活性種であるシリレンを放出してケイ素鎖が短縮されることが知られている。また、最も単純なヘキサメチルジシランは真空紫外光によりケイ素-ケイ素の結合を開裂し、生成したシリルラジカルは再分配反応を行い、中間体シリレンが生成することが捕捉実験から明らかになった。<sup>18)</sup> さらに、1,1,2,2-テトラメチル-1,2-ジシラシクロヘキサン (**18a**) と 1,1,1,2,2-ペンタメチル-1,2-ジシラシクロヘプタン (**18b**) (以下 6 員環ジシラン、7 員環ジシランと書く) の光反応的挙動は定性的に検討されている。<sup>19)</sup> 今回、6 員環ジシラン **18a** および 7 員環ジシラン **18b** のメタノール中での光反応を行い生成物を定量した。また、重水素化メタノール (MeOD) や重水素化 *t*-ブチルアルコール (<sup>3</sup>BuOD) 中での光反応も行った。その結果から反応の経路を検討する。6 員環ジシラン (**18a**) (0.1 M) をメタノール (1 M) を含むシクロヘキサン溶液中において 185 nm 低圧水銀灯で照射した後、反応液を直接 GLC で分析すると、6 員環ジシラン **18a** は 53% 消費され、捕捉生成物 **19a** が 62% 生成していることがわかった。また、7 員環ジシラン **18b** を同じ条件で光反応を行ったところ、変換率は 52% で、捕捉生成物 **19b** が 52% 生成することがわかった。(反応 10)



**18a:**  $n=1$   
**18b:**  $n=2$

**19a:**  $n=1$ , R = Me. (yield 62%)  
**19b:**  $n=2$ , R = Me. (yield 52%)  
**19c:**  $n=1$ , R = <sup>3</sup>Bu. (yield 57%)  
**19d:**  $n=2$ , R = <sup>3</sup>Bu. (yield 35%)

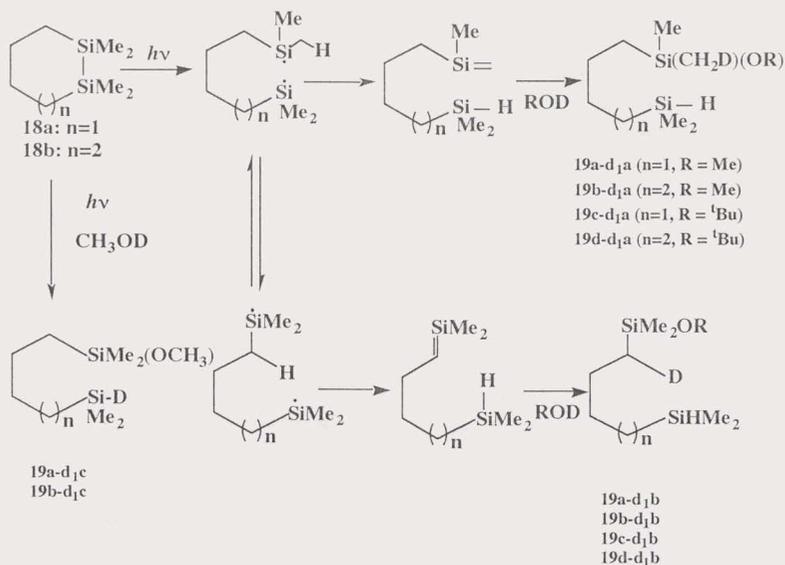
以上より環状ジシランは 185 nm の光で照射すると、1 部シリレンを放出して員環数の 1 つ少ない環状シランとなるが、反応の主経路においてはケイ素-ケイ素結合が開裂してシリルラジカルを与える。生成したシリルラジカルはメチル基からまたはメチレン鎖から水素原子を引き抜き不均化する。このときアルコールが存在すると、生成する炭素-ケイ素二重結合部分に付加して対するアルコキシシラン **19** が生成する。しかし、このとき、真空紫外光を用いているためメタノールは光分解を受けて、メトキシラジカルと水素原子に開裂し、これがケイ素-ケイ素結合に付加反応した可能性も考えられる。

そこで、メタノールの反応への関与を調べる目的で、6 員環と 7 員環の環状ジシランを重水素化メタノールを含むシクロヘキサン中で光反応させ、捕捉生成物 **19** をそれぞれ GLC で分取して  $^2\text{H-NMR}$  を測定した。その結果、メチル部分とメチレン部分に導入された重水素の比はほぼ 1 : 1 であった。このことは水素数を考慮すると、ケイ素の  $\alpha$  位メチレンがより速く引きかれることを示している。また、 $^2\text{H-NMR}$  スペクトルは重水素が極めてわずかではあるがケイ素上にも存在していることを示しており、ケイ素-ケイ素結合のメトキシラジカルまたはメタノールによる開裂の可能性を示唆している。

ついで、*t*-ブチルアルコールを含むシクロヘキサン中で反応を行い、**19c** および **19d** がそれぞれ 57% および 35% で生成した。メタノールと同様に重水素化 *t*-ブチルアルコールを存在させて光反応を行い、生成物の重水素分布を  $^2\text{H-NMR}$  を測定して調べたところ、メタノールの場合と同様にメチル基とメチレン基上の重水素の比はほぼ 1 : 1 であった。しかしこのときケイ素上の重水素ピークは観測されず、*t*-ブチルアルコールまたは *t*-ブトキシラジカルによるケイ素-ケイ素結合の直接開裂は進行しないことを示している。

以上のことを Scheme 7 でまとめた。環状ジシラン (6 員環、7 員環) は真空紫外光によってケイ素-ケイ素結合が開裂し、シリルラジカルを生成し、シリルラジカルはさらに不均化によってメチル基およびメチレン鎖からの水素引き抜きが同時に分子内で起こることが、二種のシリレンのアルコールによる捕捉実験から確認された。

Scheme 7 (次のページに示す)



### 2-3. ペルアルキルシリルゲルマンおよびシリルスタナンの真空紫外光による光反応

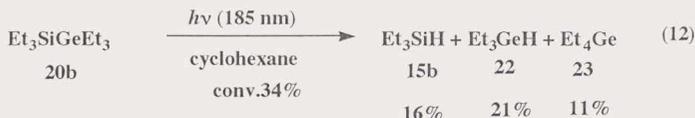
現在まで、ケイ素-ケイ素結合およびゲルマニウム-ゲルマニウム結合を持つ化合物の光化学は種々検討されてきたが、お互いに異なる 14 族元素間の結合を有する化合物の光化学的挙動に対する研究はなされていない。ここでは最も単純なケイ素-ゲルマニウム結合およびケイ素-スズ結合を持つ化合物をとりあげ、その真空紫外光分解を検討した。

#### 1. ペルアルキルシリルゲルマンの真空紫外光による光反応

トリメチルジリルトリメチルゲルマン (**20a**) をシクロヘキサン溶液 (0.1 M) として真空紫外光を 10 分間照射すると、トリメチルヒドロシラン (**21a**)、トリメチルヒドロゲルマン (**8**)、テトラメチルゲルマン (**9**) がそれぞれ 12%、20%、10% の収率で得られた。しかし、このときテトラメチルシランは GLC および GC-MS で全く検知することはできなかった。(反応 11)



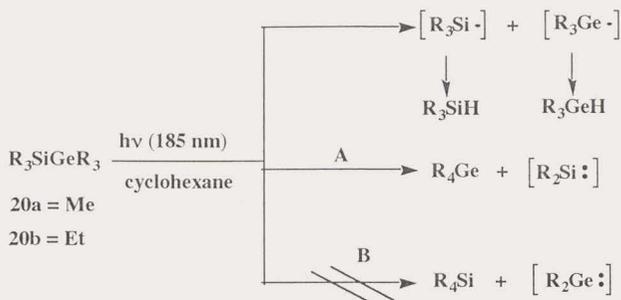
同じ照射条件で、トリエチルシリルトリエチルゲルマン (**20b**) をシクロヘキサン溶液 (0.1 M) として真空紫外光で 10 分間照射すると、**20b** が 34% 消費され、トリエチルヒドロシラン (**21b**)、トリエチルヒドロゲルマン (**22**) およびテトラエチルゲルマン (**23**) がそれぞれ 16%、21%、11% 生成した。**20a** の場合と同様、テトラエチルシランは全く検出されなかった。(反応 12)



以上の結果を、ポリシランやポリゲルマンの光反応機構に対応させて考えると、ベリアルキルシリルゲルマンの光分解は以下のように進行するとして理解できる。すなわち、第一は、ケイ素-ゲルマニウム結合が光化学的ホモリシスを受けて、シリルラジカルおよびゲルミルラジカルを生成する経路である。さらに、これらは再分配反応によって、トリアルキルヒドロシランおよびトリアルキルヒドロゲルマンを生成すると考えられる。このとき同時に対応するシレンおよびゲルメンも生成するが、これはこの反応条件で分解もしくはポリマーになると思われる。第二は、二価反応活性種を放出する過程である。この過程でシリレンが脱離してテトラアルキルゲルマンが生成している。しかし、ここでゲルミレンの脱離に対応するテトラアルキルシランは検出されなかった。この実験結果は、シリルゲルマンの光分解ではシリレンは放出されるが、ゲルミレンは発生しないことを示唆する。今後このことを確認する実験がさらに必要である。このようなケイ素とゲルマニウム原子の挙動の相違は以下のように理解することが可能であると考えられる。ポリシラン鎖から光化学的にシリレンが脱離する反応は協奏的であるとされている。すなわち、隣接する 2 個のケイ素-ケイ素結合間で起こる光化学的 [2 + 2] 脱離と考えることが可能である。この考えをこの系に拡張して適用すると、Scheme 8 に示すように経路 A、すなわちケイ素-ゲルマニウム結合とケイ素-炭素結合間の重なりによる [2 + 2] 反応と、経路 B のようにケイ素-ゲルマニウム結合とゲルマニウム-炭素結合間の重なりによる [2 + 2] 反応が可能であることになる。両者の違いは経路 B は第 2 周期元素と第 4 周期元素間の結合が、経路 A は第 2 周期元素と第 3 周期元素間の結合が関与することである。したがって、共通のゲルマニウム-ケイ素結合との重なり

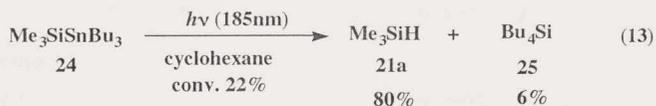
りは経路 A で有利と考えられる。極めて定性的ではあるが、このため光脱離は経路 A で進行し、経路 B では起こらないとして理解される。

Scheme 8



## 2. シリルスタナンの真空紫外光による光反応

トリメチルシリルトリ(*n*-ブチル)スタナン (24) (0.1 M) のシクロヘキサンの溶液を真空紫外光で 5 分間照射して、反応溶液を直接 GLC で分析した、24 の変換率は 22% で、トリメチルヒドロシラン (21a)、テトラ(*n*-ブチル)スタナン (25) が 80% および 6% で生成した。ここでシリレン脱離に対応する(*n*-ブチル)トリメチルシランは検知されなかった。したがって、ここではケイ素-炭素結合とケイ素-スズ結合の相互作用は有効ではなく、むしろ弱い、ケイ素-スズ結合の開裂が優先すると考えられる。また、微量生成するテトラ(*n*-ブチル)スズは恐らく、(*n*-ブチル)ラジカルとトリ(*n*-ブチル)スズラジカルのカップリングにより、もしくは(*n*-ブチル)ラジカルが 24 を S<sub>N</sub>2 型攻撃をして生成したものと推定されるが(反応 13)、この反応機構はまだ検討中である。

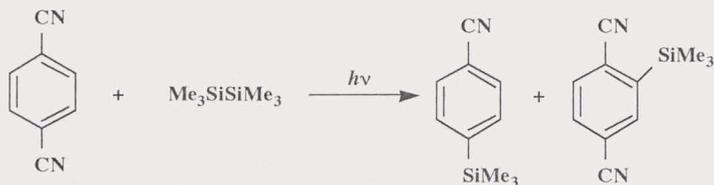


### 第三章. 有機 14 族元素化合物の光誘起電子移動反応

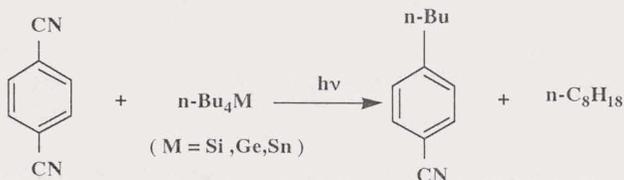
#### 3-1. 緒論

有機 14 族元素化合物の一つであるポリシラン類は良好な電子供与体として機能し、テトラシアノエチレン (TCNE) と間で電荷移動スペクトルが観測されている。<sup>20,21)</sup> 最近、光照射条件下でヘキサメチルジシランは種々のシアノ置換芳香族化合物に電子移動を起こし、興味深い置換反応をすることが報告され、さらに、この種の反応はジシランのみならずテトラアルキル置換 14 族化合物について一般的に起こることが明らかにされている。すなわち、ジシラン類では光シリル化が、テトラアルキル 14 族化合物では光アルキル化が位置選択的に起こることが示された。(Scheme 9、Scheme 10)<sup>22,23)</sup>

Scheme 9

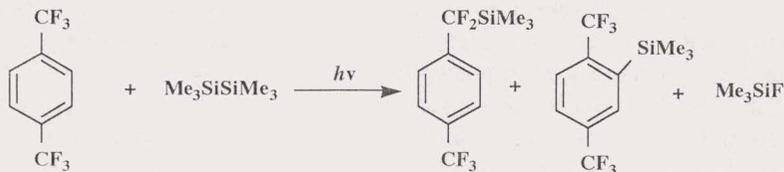


Scheme 10



シアノ置換芳香族化合物より弱い電子受容体であるベンゾトリフロリド類を用いたジシランやトリシランと光誘起電子移動反応がすでに研究されており、ベンジル位とベンゼン環上にシリル化した生成物が見いだされた。(Scheme 11)<sup>24)</sup>

Scheme 11



本研究では、電子供与性がより弱いテトラ(*n*-ブチル)シランあるいはテトラ(*n*-ブチ



(28a) および (29) の生成は確認されなかった。

また、ナフタレンをメデイエーターとする反応も行った。パイレックス試料管にテトラ(*n*-ブチル)ゲルマン (27b) と 1,4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン (26) をそれぞれ 0.01 M 溶かしたアセトニトリルを入れ、これにナフタレンを加え、高圧水銀灯で 6 時間照射したが、生成物 (28b) および (29) は確認されなかった。テトラ(*n*-ブチル)シラン (27a) と 1,4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン (26) も同条件で反応を行ったがやはり生成物 (28a) および(29) は確認されなかった。

以上のことをまとめると、テトラ(*n*-ブチル)シランやテトラ(*n*-ブチル)ゲルマンとベンゾトリフロリド類の反応にフェナントレン、ナフタレンを添加して、収率の向上を試みたが、これらがメデイエーターとして働く効果は見られなかった。

次に、より励起エネルギーの高いピフェニルを用いてそのメデイエーター効果を検討した。石英試料管中にテトラ(*n*-ブチル)ゲルマン (27b) と 1,4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン (26) をとりアセトニトリルの 0.01 M 溶液とした後、ピフェニル 0.25 M を加えた。低圧水銀灯で 3 時間照射した後、反応混合物の GLC を調べると、生成物 (28b) および (29) がそれぞれ 27% と 6% の収率で生成していることがわかった。ここで注目すべきは 29 が低収率ながら生成していることである。この点に関してメデイエーターの効果のみられたことになる。この理由としてはこれらの増感剤の最低三重項エネルギーの順番はピフェニル(275 kJ/mol)、フェナントレン(259 kJ/mol)、ナフタレン(255 kJ/mol)であるから、おそらく 1,4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンの最低三重項励起状態のエネルギーは 255 kJ/mol よりは大きく、259 kJ/mol より小さいかその程度であることがわかった。テトラシラン (27a) を同様の条件で光反応を行ったが、生成物 (28a) と (29) は確認されなかった。

### 3. けい光消光の結果および電子移動自由エネルギーの計算

(1) ベンゾトリフロリド類とテトラ(*n*-ブチル)ゲルマン、テトラ(*n*-ブチル)シランの反応系において光誘起電子移動過程が存在することを確かめるために、テトラ(*n*-ブチル)シラン、テトラ(*n*-ブチル)ゲルマンによるベンゾトリフロリド類のけい光の消光の速度定数の測定を行った。ベンゾトリフロリド類をアセトニトリル溶液中で光励起させ、そのけい光スペクトルをテトラ(*n*-ブチル)ゲルマン、テトラ(*n*-ブチル)シランで消光して得られた Stern-Volmer プロットの傾きと、一重項励起状態のベンゾトリフロリド類の寿命から、けい光の消光の速度定数の計算が出来る(Table 2)。しかし、テトラ(*n*-ブチル)シランによるけい光消光の効果は小さく、測定できなかった。

**Table 2.** テトラ(*n*-ブチル)ゲルマンによる1,4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンのけい光の消光

励起波長(nm)	$k_q \tau$ (l/mol)	$\tau$ (ns)	$k_q$ ( $M^{-1}S^{-1}$ )
262	17.7	3.4	$5.19 \times 10^9$

(2) ベンゾトリフロリド類とテトラ(*n*-ブチル)シランおよびテトラ(*n*-ブチル)ゲルマンの光誘起電子移動反応における自由エネルギー変化の計算。

下記に示される Rehm-Weller の関係式より以上の反応における電子移動の自由エネルギー変化を求めた。結果を Table 3 に示す。

$$\Delta G = 23.06 (E_{1/2}^{ox} - E_{1/2}^{red} - e^2_0 / \epsilon a) - \Delta E_{0-0}$$

$\Delta G$  : 電子移動の自由エネルギー変化 (kcal/mol)

$E_{1/2}^{ox}$  : 電子供与体の半波酸化電位 (V)

$E_{1/2}^{red}$  : 電子受容体の半波還元電位 (V)

$e^2_0 / \epsilon a$  : 溶媒のクーロン項 (ev)

$E_{0-0}$  : 励起分子の励起エネルギー (kcal)

**Table 3.**  $\Delta G$  (kcal/mol)

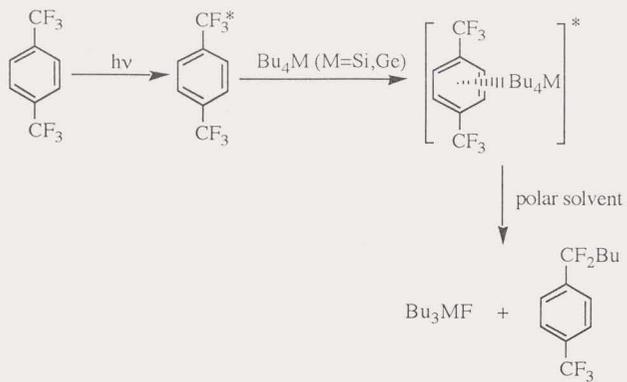
	$CH_3CN$	cyclohexane
$Bu_4Ge$	5	27
$Bu_4Si$	12	35

(3) 以上の実験結果から、トリフルオロメチル置換体への電子移動の自由エネルギー変化  $\Delta G$  値を Rehm-Weller 式を用いて計算すると、いずれも正の値が得られ、これらのゲルマン、シランからの励起電子移動が有効には起こり得ないことが示唆される。

しかし、ゲルマンではトリフルオロメチル置換ベンゼンの消光が極めて有効に起こることが示されており、したがって、この種の化合物で酸化電位が正確に測定できないことを考慮すると、電子移動が関与することを完全に否定することはできない。現在のところ、他のオレフィン、ジシランさらにスズ化合物に対して提出されている励起錯体を経て進行しているものと考えている。<sup>25)</sup>

ベンゾトリフロリド類とテトラ(*n*-ブチル)シランおよびテトラ(*n*-ブチル)ゲルマンの光誘起電子移動反応の反応機構を Scheme 12 のように推定する。

Scheme 12



## 第四章. 実験の部

### 4-1. 実験装置

#### 1. [ガスクロマトグラフ]

島津製作所 GC-14A型 FID キャピラリーカラム

島津製作所 GC-16A型 FID キャピラリーカラム

大倉理研 MODEL-802 TCD ステンレスカラム

(14A、16Aは分析用 802は分取用とした)

[カラムの種類および充填剤]

14A CBP 10-M25-025 (キャピラリー)

16A CBJ 1-M30-025 (キャピラリー)

802 SE 30 15% 外径 5 mm 1.5 m

#### 2. [マススペクトル]

GC-MS

島津製作所 QP-1000

GC-9A型

(キャピラリー: CBP 1-S25-050)

高分解能 MS

日本電子製 JMS-DX 300

#### 3. [NMR スペクトル]

日本電子製 GX-270 および日本電子製 FX 90 Q

#### 4. [UV 吸収スペクトル]

日立製作所 U-3300

#### 5. [けい光スペクトル]

日立製作所 F-450

#### 6. [照射光源]

[低圧水銀灯]

[低圧水銀灯 (185 nm)] セン特殊光源社製 (110 W)

[低圧水銀灯 (254 nm)] セン特殊光源社製 (120 W)

[高圧水銀灯] ウシオ社製 (450 W)

### 4-2. 溶媒、試薬

#### 溶媒

光反応用の溶媒は関東化学株式会社製の分光分析用のシクロヘキサンおよびアセトニトリルをそのまま用いた。また、合成に使用したエーテルおよびTHF等は窒素気流下で金属ナトリウムワイヤーで十分乾燥した後、蒸留して使用した。

## 試薬

トリメチルシリルトリ(*n*-ブチル)スタナンは Fluka 社製のものをそのまま使用した。重水素化メタノールは Aldrich 社製のものをそのまま使用した。重水素化*t*-ブチルアルコールは文献にしたかって合成した。<sup>26)</sup>

ヘキサ(*n*-ブチル)ゲルマン (2)、<sup>27,28)</sup> オクタメチルトリゲルマン (3)、<sup>28)</sup> トリメチルシリルトリメチルゲルマン、トリエチルシリルトリエチルゲルマン、トリメチルククロゲルマンおよびトリ(*n*-ブチル)ククロゲルマンは学習院大学理学部持田教授から頂いたものをそのまま使用した。

テトラ(*n*-ブチル)ゲルマン (1)、<sup>27)</sup> テトラ(*n*-ブチル)シラン (14a)、テトラエチルシラン (14b) は当研究室で合成したものをそのまま用いた。

1,4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン (26) はセントラル硝子社製のものを、テトラククロゲルマンは三菱マテリアルから供与されたものを使用した。

シクロヘキサン-*d*<sub>12</sub> は Aldrich 社製を使用した。ほかの試薬はすべて市販のものをそのまま使用した。

## 4-3. 実験

### A. 光反応

#### 1. 真空紫外光による光分解:

本研究の真空紫外光による光分解の方法は、全て、ランプ発光部分に人工石英をもちいた低圧水銀灯 (110 W) を使用した。光照射で生成する生成物を GLC でそのまま定量分析するために内標物質 (*n*-オクタン) を試料とともに加えて溶液としこれを、人工石英製の試料管 (内径 5 mm、長さ 20 cm) に入れ、窒素ガスで約 2 分間バブリングした。セブタムとバラフィルムで封をした後、窒素気流下で、または試料の入った試料管をランプ管に密着して光照射した。反応の追跡は照射後、反応液をそのまま GLC を用いて分析した。また、生成物の同定は GLC、<sup>1</sup>H-NMR および GC-MS を用い、別途合成した標品と比較、または文献記載の物理定数との比較から行った。

テトラ(*n*-ブチル)ゲルマン (1) 30.1 mg ( $1.0 \times 10^{-4}$  mol)、*n*-オクタン 4.9  $\mu$ l ( $3.0 \times 10^{-5}$  mol) を人工石英管に入れ、シクロヘキサンを 1 ml 加えて溶かした。この溶液を窒素ガスでバブリングして酸素を脱気した後、真空紫外光で 10 分間照射したところ 1 の変換率は 16% で、トリ(*n*-ブチル)ゲルマン (4) が 32%、ヘキサ(*n*-ブチル)ジゲルマン (5) が 7% 生成した。

1 30.1 mg ( $1.0 \times 10^{-4}$  mol) とメタノール 40.6 ml ( $1.0 \times 10^{-3}$  mol) および *n*-オクタン 4.9 ml を人工石英管に入れ、シクロヘキサンを 1 ml 加えて溶かした。この溶液を窒素ガスに酸素を脱気した後、真空紫外光で光照射した。1 の変換率が 13% で、トリ(*n*-ブチル)メトキシゲルマン (7) が 47%、トリ(*n*-ブチル)ゲルマン (4) が 9% 生成した。以下同様の方法で照射実験を行った。

1. テトラ(*n*-ブチル)ゲルマン 0.1 M の重水素化シクロヘキサン溶液。

2. テトラ(*n*-ブチル)ゲルマン 0.1 M、重水素化メタノール (MeOH-*d*<sub>1</sub>) 1.0 M のシクロヘキササン溶液。
3. ヘキサメチルジゲルマン 0.1 M、*n*-オクタン 0.03 M のシクロヘキササン溶液。
4. ヘキサ(*n*-ブチル)ジゲルマン 0.1 M、*n*-オクタン 0.03 M のシクロヘキササン溶液。
5. ヘキサメチルジゲルマン 0.1 M、*t*-ブチルアルコール 1.0 M および *n*-オクタン 0.03 M のシクロヘキササン溶液。
6. ヘキサメチルジゲルマン 0.1 M、重水素化 *t*-ブチルアルコール (*BuOH-d*<sub>1</sub>) 1.0 M のシクロヘキササン溶液。
7. オクタメチルトリゲルマン 0.1 M、*n*-オクタン 0.03 M のシクロヘキササン溶液。
8. テトラ(*n*-ブチル)シラン 0.1 M、*n*-オクタン 0.03 M のシクロヘキササン溶液。
9. テトラ(*n*-ブチル)シラン 0.1 M、メタノール 1.0 M および *n*-オクタン 0.03 M のシクロヘキササン溶液。
10. テトラ(*n*-ブチル)シラン 0.1 M、ジエチルメチルシラン 1.0 M および *n*-オクタン 0.03 M のシクロヘキササン溶液。
11. テトラエチルシラン 0.1 M、*n*-オクタン 0.03 M のシクロヘキササン溶液。
12. テトラエチルシラン 0.1 M、メタノール 1.0 M および *n*-オクタン 0.03 M のシクロヘキササン溶液。
13. テトラエチルシラン 0.1 M、ジエチルメチルシラン 1.0 M および *n*-オクタン 0.03 M のシクロヘキササン溶液。
14. 1,1,2,2-テトラメチル-1,2-ジシラシクロヘキササン 0.1 M、メタノール 1.0 M および *n*-オクタン 0.03 M のシクロヘキササン溶液。
15. 1,1,2,2-テトラメチル-1,2-ジシラシクロヘプタン 0.1 M、メタノール 1.0 M および *n*-オクタン 0.03 M のシクロヘキササン溶液。
16. 1,1,2,2-テトラメチル-1,2-ジシラシクロヘキササン 0.1 M、重水素化メタノール (MeOH-*d*<sub>1</sub>) 1.0 M および *n*-オクタン 0.03 M のシクロヘキササン溶液。
17. 1,1,2,2-テトラメチル-1,2-ジシラシクロヘプタン 0.1 M、重水素化メタノール (MeOH-*d*<sub>1</sub>) 1.0 M および *n*-オクタン 0.03 M のシクロヘキササン溶液。
18. トリメチルシリルトリメチルゲルマン 0.1 M、*n*-オクタン 0.03 M のシクロヘキササン溶液。
19. トリエチルシリルトリエチルゲルマン 0.1 M、*n*-オクタン 0.03 M のシクロヘキササン溶液。
20. トリメチルシリルトリ(*n*-ブチル)スタナン 0.1 M、*n*-オクタン 0.03 M のシクロヘキササン溶液。

(A). 生成物のスペクトルデータ

Bu<sub>3</sub>GeH (4)<sup>29</sup>: MS m/z (相対強度%) 189 (46, M<sup>+</sup>-57), 133 (100), 132 (34),

- 89 (30).
- Bu<sub>3</sub>GeGeBu<sub>3</sub> (**5**)<sup>31</sup>: MS m/z (相対強度%) 245 (31, M<sup>+</sup>-57), 189 (100), 132 (26), 131 (72), 89 (34).
- Me<sub>3</sub>Ge (**9**)<sup>32</sup>: MS m/z (相対強度%) 119 (100, M<sup>+</sup>-15), 89 (25).
- Me<sub>3</sub>GeH (**8**)<sup>33</sup>: MS m/z (相対強度%) 119 (18, M<sup>+</sup>-1), 105 (100), 89 (49).
- Me<sub>3</sub>GeGeMe<sub>2</sub>H (**13**)<sup>34</sup>: MS m/z (相対強度%) 224 (2, M<sup>+</sup>), 209 (7), 119 (100), 89 (28).
- (Me<sub>3</sub>GeMe<sub>2</sub>Ge)<sub>2</sub> (**12**)<sup>35</sup>: MS m/z (相対強度%) 446 (7, M<sup>+</sup>), 440 (7), 425 (6), 323 (36), 221 (41), 119 (100), 89 (20).
- Bu<sub>3</sub>SiH (**15a**)<sup>36</sup>: MS m/z (相対強度%) 199 (3, M<sup>+</sup>-1), 143 (100, M<sup>+</sup>-57), 101 (47), 87 (45), 59 (30).
- Et<sub>3</sub>SiH (**15b**)<sup>37</sup>: MS m/z (相対強度%) 116 (2, M<sup>+</sup>), 87 (100), 58 (98).
- Bu<sub>3</sub>SiOMe (**16a**)<sup>38</sup>: MS m/z (相対強度%) 173 (100, M<sup>+</sup>-57), 117 (60).
- Et<sub>3</sub>SiOMe (**16b**)<sup>39</sup>: MS m/z (相対強度%) 117 (100, M<sup>+</sup>-29), 89 (81), 61 (13).
- 19a**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 0.04 (d, *J*=3.8 Hz, 6H, SiMe), 0.07 (s, 6H, SiMe), 0.60~0.57 (m, 4H, CH), 1.36~1.46 (m, 6H), 3.41 (s, 3H, OMe), 3.82 (m, *J*=3.8 Hz, SiH).
- 19b**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 0.04 (d, *J*=3.8 Hz, 6H, SiMe), 0.08 (s, 6H, SiMe), 0.6~0.7 (m, 4H, CH), 1.36~1.46 (m, 6H, CH), 3.41 (s, 3H, OMe), 3.82 (m, *J*=3.8 Hz, 1H, SiH).
- 19c**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 0.05 (d, *J*=3.8 Hz, 6H, SiMe), 0.07 (s, 6H, SiH), 0.5~0.6 (m, 4H, CH), 1.13 (s, 9H, Bu), 1.14~1.20 (m, 4H, CH), 3.83 (m, *J*=3.8 Hz, SiH).
- 19d**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 0.05 (d, *J*=3.8 Hz, 6H, SiMe), 0.08 (s, 6H, SiMe), 0.5~0.6 (m, 4H, CH), 1.13 (s, 9H, Bu), 1.28~1.35 (m, 6H, CH), 3.82 (m, *J*=3.8 Hz, 1H, SiH).
- Me<sub>3</sub>SiH (**21a**): MS m/z (相対強度%) 73 (71, M<sup>+</sup>-1), 59 (100).
- Et<sub>3</sub>GeH (**22**): MS m/z (相対強度%) 133 (57, M<sup>+</sup>-29), 105 (100), 75 (55).
- Et<sub>4</sub>Ge (**23**): MS m/z (相対強度%) 161 (55, M<sup>+</sup>-29), 133 (100), 103 (74), 74 (20).

## (B). 生成物の同定と分析

### (1) トリ(*n*-ブチル)メトキシゲルマン (7)

メタノール (10 ml) とナトリウム (4 g) から調製したナトリウムメトキシドにエーテル (20 ml) を注ぎ、次いでこれにトリ(*n*-ブチル)クロゲルマン (1 g) を加えると塩が沈殿した。このまま濃縮した後、ヘキサンで抽出し、ろ過して、次いで溶媒を留去し、<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) を測定すると定量的に (7) が生成したことが分かった。

7 : MS m/z (相対強度%) 219 [ $M^+$  (74Ge)-57] (100), 163 (42), 131(41), 103 (31), 89 (12); 高分解能 MS: 実測値 219.0809, 計算値 ( $C_9H_{21}GeO$  [ $M^+$ -57]) 219.0799;

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  0.8~1.0 (15 H, m), 1.3~1.4 (12 H, m), 3.48 (3 H, s).

(2) *t*-ブトキシトリメチルゲルマン(11)

光反応後、溶液をGLC で分取した *t*-ブトキシトリメチルゲルマン (11) は GC-MS により同定した。

11: MS m/s(相対強度%) 177 [ $M^+$  (74 Ge) -15] (17), 119 (100), 89 (26);

高分解能 MS: 実測値177.0339, 計算値( $C_9H_{10}OGe$  [ $M^+$ -15]) 177.0331. 11 をここでは対応するケイ素化合物とGLC上で同じ感度を有するものと仮定して定量した

(3) テトラ(*n*-ブチル)ゲルマン(1) およびヘキサメチルジゲルマン(2)の重水素化アルコール中での光分解生成物の重水素化率の見積。

トリ(*n*-ブチル)メトキシゲルマン(7)の分子イオンピーク( $M^+$ )が観測されないで、( $M^+$ -57) ピークを用いて重水素化率(D化率)を見積った。ゲルマニウムには同位体が多種存在するため、 $M^+$ -57 ( $C_9H_{21}OGe$ ) は m/z (相対強度%): 215 (53.5)、216 (6.0)、217 (72.9)、218 (28.6)、219 (100)、220 (10.7)、221 (21.8) と複雑なピークとして観測される。次に、これを基にして水素(H)の代わりに重水素(D)を1個含む  $M^+$ -57 ( $C_9H_{20}DOGe$ ) について各ピークの相対強度を計算すると、相対強度比は m/z (相対強度%): 216 (54.9)、217 (5.7)、218 (73.6)、219 (28.4)、220 (100)、221 (10.3)、222 (21.3)、223 (2.2) となる。一方、D 標識実験の生成物(7、実際7+*d*<sub>1</sub>) の ( $M^+$ -57) は m/z (相対強度%): 215 (54.3)、216 (32)、217 (70.1)、218 (50.7)、219 (100)、220 (49.3)、221 (28.0)、222 (11.3) と観測されている。そこで、上の2種のデータを用いて、ここで実測された各ピークの相対強度を再現するようにD化率を最小自乗法を用いて定めた。その結果、( $M^+$ -57) 成分のD化率として、24% すなわち約20%の値が得られた。ところで、ここでは  $M^+$  ピークの開裂は  $M^+$ -57 ( $C_4H_9$ ) のみと仮定したが、実際にはD化合物(分子量:  $M+1$ ) では  $M^+$ +1-58 ( $C_4H_8D$ ) も起こるはずである。このピークの質量数は  $M^+$ -57 に相当するから、( $M^+$ -57) ピークから得られた値を直接  $M^+$  ピークのD化率、すなわち7のD含量とすると、これに相当する部分は  $M^+$  のD含量として考慮されないことになる。したがって、 $M^+$  における真のD化率はここで得られた ( $M^+$ -57) のD化率より大きく、この推定値は7のD化率の最小値に相当する。

トリ(*n*-ブチル)ゲルマンは上と同様の方法により4のD化率を計算した。 $M^+$  イオンが観測されないため、同様にして、( $M^+$ -57) を用いた。 $M^+$ -57 ( $C_8H_{19}Ge$ ) は m/z (相対強度%): 185 (55.5)、186 (18.1)、187 (76.7)、188 (43.8)、189 (100)、190 (12.6)、191 (21.4) と観測された。これよりDを1個含む  $M^+$ -57 ( $C_8H_{18}DGe$ ) の各ピークの相対強度を計算すると、m/z (相対強度%): 186 (55.1)、187 (5.1)、188 (73.7)、189 (27.7)、190 (100)、191 (9.1)、192 (21.1)、193 (2.0) となる。一方、D 標識実験の生成物(4)の ( $M^+$ -57) は m/z (相対強度%): 185 (51.1)、186 (32.0)、187 (70.3)、188 (60.0)、189

(100)、190 (35.5)、191 (23.0) と実測された。以上より ( $M^+-57$ ) の D 化率は 21%、約 20% と計算される。

上と同様の方法により **11** の D 化率を計算した。 $M^+$  イオンが観測されないため、( $M^+-15$ ) を解析に用いた  $M^+-15$  ( $C_6H_{15}GeO$ ) は  $m/z$  (相対強度%) : 173 (60.1)、175 (75.6)、176 (26.8)、177 (100)、178 (8.3)、179 (21.4)、180 (26.3)、181 (3.7) である。これより D を 1 個含む  $M^+-15$  ( $C_6H_{14}DGeO$ ) の各ピークの相対強度を計算する。

$m/z$  (相対強度%) : 174 (55.4)、175 (3.9)、176 (77.0)、177 (26.1)、178 (100)、179 (6.9)、180 (21.3)、181 (1.5) となる。標識実験化合物の ( $M^+-15$ ) は  $m/z$  (相対強度%) : 173 (20.7)、174 (55.1)、175 (28.1)、176 (78.1)、177 (60.0)、178 (100)、179 (19.6)、180 (26.3)、181 (3.7) と実測された。同様の計算を行うと、**11** の D 化率として 81% が得られる。上述のように、この値は **11** の D 化率の最小値に相当するから、完全に D 化されていると考えられる。一方、トリメチルゲルミルカチオン ( $Me_3Ge^+$ ) に帰属されるピーク、 $m/z$  (相対強度%) : 115 (49.9)、117 (75.0)、119 (100)、121 (41.8) は D 化生成物では 116 (46.9)、117 (30.5)、118 (75.0)、119 (57.7)、120 (100)、121 (30.4)、122 (34.0) とほぼ  $m/z$  が 1 だけ高質量数側にずれている。これは上述の結論を支持すると共に、D は分子の  $Me_3Ge^+$  部分に導入されていることを示している。

## 2. 低圧水銀灯 (254 nm) による光分解

低圧水銀灯の254 nm光による光分解は試料を石英管に入れ、窒素ガスで脱気した後、真空紫外光の光反応を用いた場合と同じ方法で行った。

(1) テトラ(*n*-ブチル)ゲルマン 3.01 mg ( $1.0 \times 10^{-5}$  mol)、1,4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン 1.6  $\mu$ l ( $1.0 \times 10^{-5}$  mol) および内標物質 *n*-オクタデカン 0.9  $\mu$ l ( $3.0 \times 10^{-6}$  mol) のアセトニトリル溶液。

(2) テトラ(*n*-ブチル)シラン 2.56 mg ( $1.0 \times 10^{-5}$  mol)、1,4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン 1.6  $\mu$ l ( $1.0 \times 10^{-5}$  mol) および内標物質 *n*-オクタデカン 0.9  $\mu$ l ( $3.0 \times 10^{-6}$  mol) のアセトニトリル溶液。

(3) テトラ(*n*-ブチル)ゲルマン 3.01 mg ( $1.0 \times 10^{-5}$  mol)、1,4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン 1.6  $\mu$ l ( $1.0 \times 10^{-5}$  mol) および内標物質 *n*-オクタデカン 0.9  $\mu$ l ( $3.0 \times 10^{-6}$  mol) のアセトニトリル溶液を入れ、ピフェニルを 0.25 M 加える。

(4) テトラ(*n*-ブチル)シラン 2.56 mg ( $1.0 \times 10^{-5}$  mol)、1,4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン 1.6  $\mu$ l ( $1.0 \times 10^{-5}$  mol) および内標物質 *n*-オクタデカン 0.9  $\mu$ l ( $3.0 \times 10^{-6}$  mol) のアセトニトリル溶液を入れ、ピフェニルを 0.25 M 加える。

## 3. 高圧水銀灯による光反応

高圧水銀灯による光分解はバイレックス反応管に反応液を入れ、脱気して、光反応を行った。

(1) テトラ(*n*-ブチル)ゲルマン 3.01 mg ( $1.0 \times 10^{-5}$  mol)、1,4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン 1.6  $\mu$ l ( $1.0 \times 10^{-5}$  mol) および内標物質 *n*-オクタデカン 0.9  $\mu$ l ( $3.0 \times 10^{-6}$  mol) のアセトニトリル溶液を入れ、フェナントレンを 0.002 M 加える。

(2) テトラ(*n*-ブチル)シラン 2.56 mg ( $1.0 \times 10^{-5}$  mol)、1,4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン 1.6  $\mu$ l ( $1.0 \times 10^{-5}$  mol) および内標物質 *n*-オクタデカン 0.9  $\mu$ l ( $3.0 \times 10^{-6}$  mol) のアセトニトリル溶液を入れ、フェナントレンを 0.002 M 加える。

(3) テトラ(*n*-ブチル)ゲルマン 3.01 mg ( $1.0 \times 10^{-5}$  mol)、1,4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン 1.6  $\mu$ l ( $1.0 \times 10^{-5}$  mol) および内標物質 *n*-オクタデカン 0.9  $\mu$ l ( $3.0 \times 10^{-6}$  mol) のアセトニトリル溶液を入れ、ナフタレンを 0.002 M 加える。

(4) テトラ(*n*-ブチル)シラン 2.56 mg ( $1.0 \times 10^{-5}$  mol)、1,4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン 1.6  $\mu$ l ( $1.0 \times 10^{-5}$  mol) および内標物質 *n*-オクタデカン 0.9  $\mu$ l ( $3.0 \times 10^{-6}$  mol) のアセトニトリル溶液を入れ、ナフタレンを 0.002 M 加える。

スペクトルデータ：

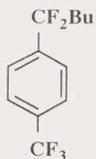
$^{109}\text{Bu}_3\text{SiF}$  (**28a**) MS *m/z* (相対強度%) 207 (76,  $\text{M}^+$ -57)、187 (41)、151 (34)、131 (100)、89 (25)、57 (34)。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.86~0.92 (t, 9H)、1.00~1.09 (m, 6H)、1.30~1.49 (m, 12H)。

$^{109}\text{Bu}_3\text{GeF}$  (**28b**) MS *m/z* (相対強度%) 161 (78,  $\text{M}^+$ -57)、119 (26)、105 (73)、77 (100)、

63 (41), 55 (18)。

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.61~0.69 (m, 6H), 0.85~0.9 (t, 9H),  
1.31~1.36 (m, 12H)。



(29)

MS  $m/z$  (相対強度%) 252 (10,  $\text{M}^+$ ), 195 (100)。

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.69 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H), 7.59 (d,  $J = 8.4$  Hz, 2H)  
2.17 ~ 2.03 (m, 2H), 1.43 ~ 1.30 (m, 4H),  
0.89 (t,  $J = 6.8$  Hz, 3H)

$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  141.17, 131.56, 125.51, 125.43, 125.32, 124.27,  
38.70, 24.42, 22.29, 13.74。

#### 4. けい光消光の実験

ベンゾトリフロリドの濃度を  $2 \times 10^{-3}$  M に固定し、これにテトラ(*n*-ブチル)ゲルマンの濃度が  $1.02 \times 10^{-3}$  M,  $2.04 \times 10^{-3}$  M,  $3.06 \times 10^{-3}$  M,  $4.08 \times 10^{-3}$  M になるように加えたアセトニトリル溶液中のベンゾトリフロリドのけい光強度  $I$  を測定し、テトラゲルマンを加えないときのけい光強度  $I_0$  との比を求める。横軸にテトラ(*n*-ブチル)ゲルマンの濃度変化をとり、縦軸にけい光強度の比  $I_0/I$  をとって Stern-Volmer Plots の傾きから、消光速度定数  $k_q$  とベンゾトリフロリドのけい光寿命  $\tau$  の積の値、 $k_q \tau$  が求まる。

$$I_0/I = 1 + k_q \tau [\text{Bu}_4\text{Ge}]$$

$\text{Bu}_4\text{Ge}$ (mM)	$I_0/I$	励起光 $\lambda^{\text{ex}} = 262$ nm
0	1	$\lambda^{\text{EM}} = 250 \sim 350$ nm
1.02	1.01	$(\lambda^{\text{EM}})_{\text{MAX}} = 283.8$ nm
2.04	1.03	$k_q \tau = 17.65$ l/mol
3.06	1.05	$\tau = 3.4$ ns
4.08	1.07	$k_q = 5.19 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

## 5. $E_{0.0}$ 値の測定

1,4-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンの  $2 \times 10^{-3}$  M の溶液の UV とけい光スペクトルを測定して、両スペクトルの交点から  $E_{0.0}$  が求まる。

$E_{0.0}$  は 105 kcal/mol。

## B. 合成

### 1. フェニルトリ(*n*-ブチル)スズの合成

窒素雰囲気下三口丸底フラスコ 100 ml 中に削り状マグネシウム 1.46 g (60 mmol) と少量の THF をとり、それにプロモベンゼン 7.85 g (50 mmol) の THF 15 ml 溶液を滴下した後(約 2 時間)、トリ(*n*-ブチル)クロロスズ 9.76 g (30 mmol) の THF 16 ml 溶液を滴下した。滴下が終わってからオイルバスで 3 時間還流した。内容物を 5% 塩化アンモニウムで加水分解し、エーテルで抽出した。エーテル溶液を硫酸マグネシウムで乾燥し、ろ過して、濾液を常圧蒸留で溶媒を除いた。次に、減圧蒸留してフェニルトリ(*n*-ブチル)スズ 7.20 g (収率 65%) (bp 145°C/2.5 mmHg) を得た。

${}^n\text{Bu}_3\text{SnPh}$  MS  $m/z$  (相対強度%) 311 (71,  $[\text{M}^+-57 (= \text{Bu})]$ ), 255 (72), 197 (100)。

### 2. フェニルトリ(*n*-ブチル)シランの合成

窒素雰囲気下 50 ml 二口丸底フラスコ中にリチウム 0.17 g (24 mmol) と少量エーテルを入れ、これに 1.9 g (12 mmol) プロモベンゼンのエーテル溶液を滴下した。さらに、2.5 g トリ(*n*-ブチル)クロロシランのエーテル溶液を滴下し、2 時間熟成した。エタノールで処理し、加水分解し、硫酸マグネシウムを加えて乾燥した後、常圧蒸留によりフェニルトリ(*n*-ブチル)シランを 1.75 g (収率 60%) 得た。

${}^n\text{Bu}_3\text{SiPh}$  MS  $m/z$  (相対強度%) 219 (91,  $[\text{M}^+-57 (= \text{Bu})]$ ), 163 (100), 121 (67), 107 (100), 85 (51)。

参考文献：

- 1) R. West, Organopolysilanes, in Comprehensive Organometallic Chemistry, the Synthesis, and Structures of Organometallic Compounds, G. Wilkinson, G. A. Stone and W. E. Abel, Eds., Pergamon Press, New York, 1982, Vol. 2, Chap. 9•4.
- 2) M. Ishikawa and M. Kumada, *Adv. Organomet. Chem.*, **19**, 51 (1981).
- 3) K. Mochida, I. Yoneda and M. Wakasa, *J. Organomet. Chem.*, **53**, 399 (1990).
- 4) K. Mochida, H. Chiba and M. Okano, *Chem. Lett.*, 109 (1991).
- 5) K. Mochida and S. Tokura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 1642 (1992).
- 6) K. Mochida and S. Tokura, *Organometallics*, **11**, 2752 (1992).
- 7) M. Okano and K. Mochida, *Chem. Lett.*, 702 (1990).
- 8) E. Bastian, P. Potzinger, A. Ritter, H. -p. Schuchman, C. von Sonntag and G. Weddle, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **84**, 56 (1980).
- 9) W. J. Leigh, *Chem. Rev.*, **93**, 487 (1993).
- 10) S. K. Tokach and R. D. Koob, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 376 (1980); B. J. Cornett, K. Y. Choo and P. P. Gaspar, *ibid.*, **102**, 377 (1980); L. Gammie, I. Safarik, O. P. - Strausz, R. Roberge and C. Sandorfy, *ibid.*, **102**, 378 (1980).
- 11) J. Satge, *Adv. Organomet. Chem.*, **21**, 241 (1982).
- 12) C. von Sonntag and H. -P. Schuchmann, "Adv. in Photochemistry", Vol. 10, eds. by J. N. Pitts, Jr., G. S. Hammond and K. Gollnick, Interscience, New York, 1977, p. 59.
- 13) A. Castel, J. Escudie, P. Riviere, J. Satge, M. N. Bochkarev, L. P. Maiorova and G. A. - Razuvaev, *J. Organomet. Chem.*, **37**, 210 (1981).
- 14) K. Mochida, H. Kikkawa and Y. Nakadaira, *Chem. Lett.*, 1089 (1988).
- 15) E. A. Clark, and A. Weber, *J. Chem. Phys.*, **45**, 1759 (1966).
- 16) E. Bastian, P. Potzinger, A. Ritter, H.-P. Schuchmann, C. von Sonntag and G. Weddle, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **84**, 56 (1980).
- 17) a) P. Boudjouk and R. D. Koob, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6595 (1975). b) S. K. Tokach and R. D. Koob, *J. Phys. Chem.*, **84**, 1 (1980). c) N. Šimo, N. Nakashima and K. Yoshihara, *Chem. Phys. Lett.*, **125**, 303 (1986). d) Th. Brix, E. Bastian and P. Potzinger, *J. Photochem. Photobiol.*, **A**, **48**, 287 (1989).
- 18) S. K. Tokach and R. D. Koob, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 376 (1980); B. J. Cornett, K. Y. Choo and P. P. Gaspar, *ibid.*, **102**, 377 (1980); L. Gammie, I. Safarik, O. P. - Strausz, R. Roberge and C. Sandorfy, *ibid.*, **102**, 378 (1980).
- 19) 松浦雄一郎. 電気通信大学論文. (1993).
- 20) V. F. Traven and R. West, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6824 (1973).
- 21) H. Sakurai, M. Kira and T. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6826 (1973).

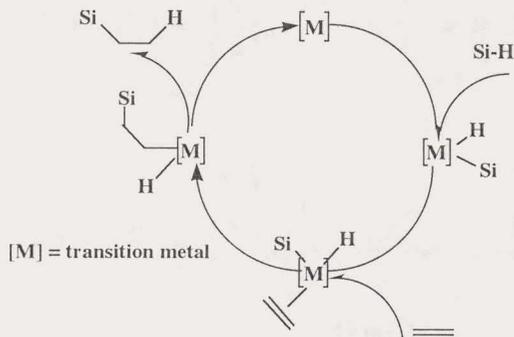
- 22) S. Kyushin, Y. Masuda, K. Matsushita, Y. Nakadaira and M. Ohashi *Tetrahedron Lett.*, **31**, 6935 (1990).
- 23) S. Kyushin, Y. Masuda, K. Matsushita, Y. Nakadaira and M. Ohashi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 279 (1992).
- 24) M. Kako, T. Morita, T. Torihara and Yasuhiro Nakadaira. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 678 (1993).
- 25) a) J. Mattay, J. Runsink, T. Rumbach, C. Ly and J. Gersdorf, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 2557 (1985); b) J. Mattay, J. Runsink, J. Gersdorf, T. Rumbach and C. Lys Melv. *Chim. Acta*, **69**, 442 (1986).
- 26) A. J. Speziale, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 854 (1962).
- 27) R. J. Cross and F. Glockling, *J. Organomet. Chem.*, **3**, 146 (1965).
- 28) 桜井英樹編「新実験化学講座12、有機金属化学」、丸善、p.393 (1976).
- 29) K. Mochida, C. Hodota, R. Hata and S. Fukuzumi, *Organometallics*, **12**, 586 (1993).
- 30) J. Satge, *Ann. Chim. (Paris)*, **6**, 519 (1961).
- 31) E. J. Bulten and J. G. Noltes, *Tetrahedron Lett.*, **36**, 4389 (1966).
- 32) E. A. Clark and A. Weber, *J. Chem. Phys.*, **45**, 1759 (1966).
- 33) R. H. Fish and M. G. Kuivila, *J. Org. Chem.*, **31**, 2445 (1966).
- 34) D. P. Paquin, R. J. O'Conner and M. A. Ring, *J. Organomet. Chem.*, **80**, 341 (1974).
- 35) O. M. Nefedov and S. P. Kolesnikov, *Izv. Akad. Nauk., SSSR*, **4**, 773 (1964).
- 36) H. Gilman, D. H. Miles, L. O. Moore and C. W. Gerow, *J. Org. Chem.*, **24**, 219 (1959).
- 37) F. C. Whitmore, E. W. Pietrusza and L. H. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2108 (1947).
- 38) M. G. Voronkov and A. Ya. Yakubovskaya, *Zh. Obsch. Khim.*, **25**, 1124 (1955).
- 39) B. N. Dolgov, N. P. Kharitonov and M. G. Voronkov, *Zh. Obsch. Khim.*, **24**, 1178 (1954).

## 第二部 ケイ素とモリブデンの結合を持つ新規錯体の合成と反応

### 第一章 緒論

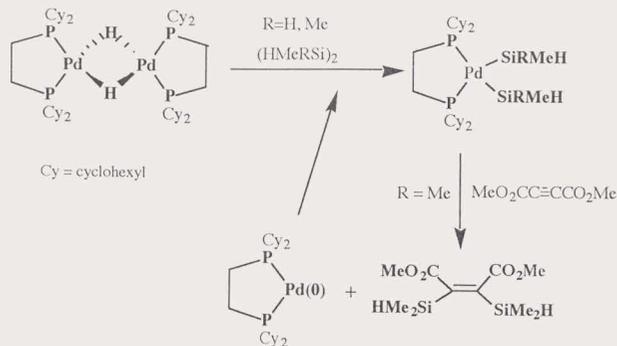
遷移金属錯体とシラン類の反応は、触媒的および化学量論的反應のどちらの観点からも興味を持たれ、注目されている。遷移金属-ケイ素結合を持つ化合物の研究は1956年にWilkinsonらが初めて $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{FeSiMe}_2]$ を合成したのに端を発する。<sup>1)</sup>その後この分野の研究は急速に発展し、種々の遷移金属-ケイ素結合を持つ化合物の合成法が報告された。この結果、現在ではほとんどの遷移金属元素のシリル誘導体が知られている。目的の遷移金属錯体のタイプに依存した合成ルートとして、親電子のあるいは求核的なケイ素試薬を用いた方法がそれぞれ開発されてきた。遷移金属-ケイ素結合を持つ化合物の合成法で最も汎用されるのは遷移金属中心へのSi-H、Si-Si結合の酸化的付加反応である。

一方、アルケンへのヒドロシリル化反応は種々の遷移金属錯体触媒を用いて詳しく研究されている。Si-H結合の結合エネルギーが88~92 kcal/molと比較的弱いことが、この触媒プロセスの推進力となっている。遷移金属の触媒作用によるヒドロシリル化の反応は一般的にChalk-Harrodの機構によって説明される。まず反応は、遷移金属中心へのSi-Hの酸化的付加により始まる。引き続き不飽和種が金属中心へ配位し、さらにこの不飽和種が遷移金属-ケイ素結合に挿入し、ついで反応生成物が還元的脱離をする。この触媒経路をScheme 1に示した。<sup>2)</sup>



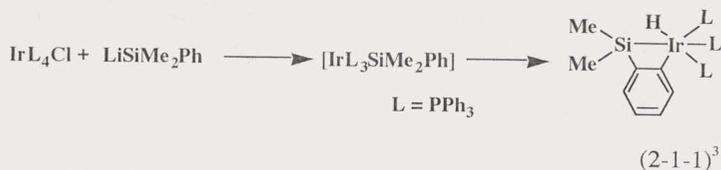
Scheme 1



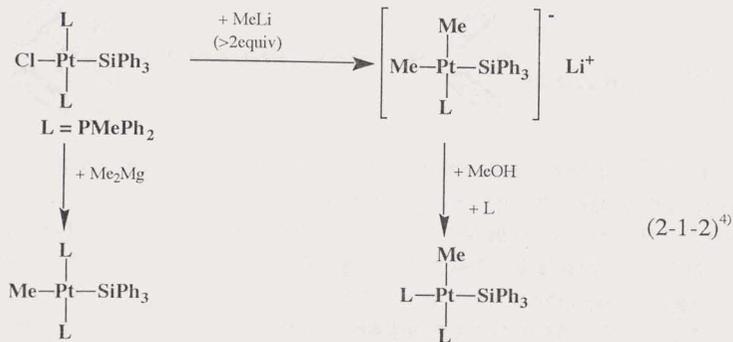


Scheme 4

これらの遷移金属触媒の触媒サイクルの中間体として、シリルまたはシリレン錯体が介在すると考えられるがこれらの錯体は別途合成され、その性質が詳しく調べられている。例えば、Milstein は  $[\text{IrL}_3\text{Cl}]$  と  $\text{LiSiMe}_2\text{Ph}$  から合成されたイリジウム錯体が室温下で分子内メタル化反応を起こすことを見出した。(2-1-1)。

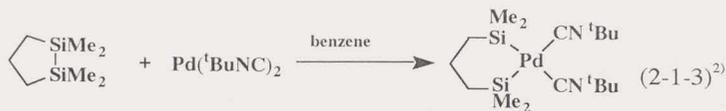


シリル基のトランス効果の研究は小沢らによって報告されている。(2-1-2)



このように数々の興味深い性質を示すシリルあるいはシリレン錯体の合成方法は、およそつぎの1~4に分類される。

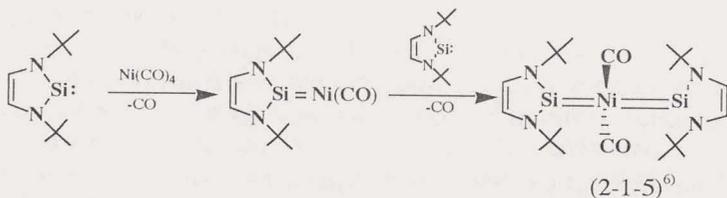
1. Si-Si 結合の酸化的付加



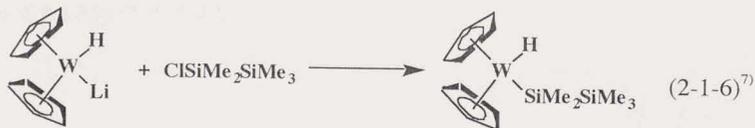
2. Si-H 結合の酸化的付加



3. シリレンのトラップ



4. 遷移金属アニオン性錯体とシラン塩化物との反応



ところで、6族の遷移金属は多様な電子状態、立体構造を有する錯体を形成することが知られているが、こうした6族金属の錯体とシランとの反応の研究はまだ少ないものの、意外な展開が期待でき、興味を持たれる。このような観点から、本研究では6族元素化合物とシラン類との反応を検討した。選ばれた6族遷移金属錯体は、ビス{1,2-ビス(ジフェニルホスフィン)エタン}テトラヒドリモリブデン  $[\text{MoH}_4(\text{dppe})_2]$  ( $\text{dppe} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ) (1)である。この錯体は、溶液中加熱または光照射することによって、

水素を一分子または二分子放出して配位不飽和な 16 電子、あるいは 14 電子の中間体を生成することが知られており、この配位不飽和な中間種への、C-H、O-H、N-H 結合の選択的酸化的付加や二酸化炭素の挿入反応などを当研究室において見出している。

<sup>8, 10)</sup>ここでこの配位不飽和中間種への Si-H 結合の酸化的付加反応を試みた。

以下に二部の概要について述べる。

まず、第二章では、テトラヒドリドモリブデン錯体  $[\text{MoH}_4(\text{dppe})_2]$  ( $\text{dppe} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2 - \text{CH}_2\text{PPh}_2$ ) (**1**) とフェニルシランとの反応を検討し、生成する錯体の各種スペクトルによるキャラクタリゼーションと、X線結晶構造解析を行った。この結果、錯体 **1** と過剰量のフェニルシランを反応させると、モリブデンに二つのフェニルシランが配位した錯体  $[\text{MoH}_2(\text{SiH}_2\text{Ph})\{\text{Si}(\text{Ph})\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PhPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2\}]$  (**2**) が得られることが分かった。錯体 **2** は、予想される Mo-Si 結合のみならず、支持配位子である dppe のフェニル基とケイ素の間にも結合が生じた特異なダブルキレート構造を有する。また、錯体 **1** と当量のフェニルシランの反応の場合には錯体 **2** と同じようにダブルキレート骨格を持ったトリヒドリド錯体  $[\text{MoH}_3\{\text{Si}(\text{Ph})\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PhPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2]$  (**3**) が単離された。さらに錯体 **2** 及び錯体 **3** の生成の機構について議論した。

第三章では、新規なトリヒドリドモリブデン錯体  $[\text{MoH}_3\{\text{Si}(\text{Ph})\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PhPCH}_2\text{CH}_2 - \text{PPh}_2\}_2]$  (**3**) の各種試薬との反応性について検討した。錯体 **3** は過剰量のフェニルシランと反応し、上述の錯体  $[\text{MoH}_2(\text{SiH}_2\text{Ph})\{\text{Si}(\text{Ph})\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PhPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2]$  (**2**) を生成した。また、錯体 **3** の THF 溶液中に酸素を吹き込み、これと反応させたところ、酸素分子が side-on で配位した二酸素錯体  $[\text{MoH}(\eta^2\text{-O}_2)\{\text{Si}(\text{Ph})\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PhPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2]$  (**7**) を与えた。錯体 **7** については、IR、NMR スペクトルならびに X線構造解析によってその構造を明らかにした。さらに、錯体  $[\text{MoH}_3\{\text{Si}(\text{Ph})\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PhPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2]$  (**3**) はギ酸、酢酸、安息香酸などのカルボン酸と反応し、カルボキシラト配位子がキレート配位ではなく単座配位していると考えられる。ジヒドリドカルボシラト錯体  $[\text{MoH}_2(\text{OCOR-O})\{\text{Si}(\text{Ph})\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PhPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2]$  (**8**) を生じた。これらの生成物の構造および反応性についても考察した。

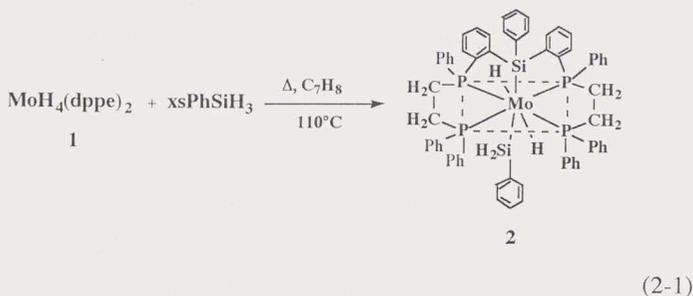
## 参考文献

- 1) T. S. Piper, D. Lemal, and G. Wilkinson, *Naturwissenschaften*, **43**, 129 (1956).
- 2) C. R. Recatto, *Aldrichimica Acta.*, **28**, 85 (1995).
- 3) M. Aizenberg and D. Milstein, *Orgnometallics*, **15**, 3317 (1996).
- 4) F. Ozawa, T. Hikida and T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2844 (1994).
- 5) T. S. Koloski, D. C. Pestanna, P. J. Carroll and D. H. Berry, *Orgnometallics*, **13**, 489 (1994).
- 6) a) M. Denk, R. Hayashi and R. West, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 33, (1994). b) M. Denk, R. Lennon, R. Hayashi, R. West, A. V. Belyakov, H. P. Verne, A. Haaland, M. Wager and N. Metzler, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 2691 (1994). c) M. Kira and H. Sakurai, *Kagaku (Kyoto)* **49**, 876 (1994).
- 7) D. H. Berry, J. H. Chey, H. S. Zipin and P. J. Carroll, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 452 (1990).
- 8) T. Ito, S. Kurishima, M. Tanaka and K. Osakada, *Organometallics.*, **11**, 7 (1992).
- 9) T. Ito, T. Matsubara and Y. Yamashita, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2407 (1990).
- 10) T. Ito, A. Takahashi and S. Tamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 3489 (1986).

## 第二章 [MoH<sub>4</sub>(dppe)<sub>2</sub>] (1) とフェニルシランとの反応

### 2-1. [MoH<sub>4</sub>(dppe)<sub>2</sub>] (1) と過剰量のフェニルシランとの反応

アルゴン雰囲気下で [MoH<sub>4</sub>(dppe)<sub>2</sub>] (1) と過剰量 (8 倍量) のフェニルシランをトルエン溶媒中 110°C で 3 時間加熱すると、黄色の錯体 [MoH<sub>2</sub>(SiH<sub>2</sub>Ph){Si(Ph){C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>}PhPC(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> (2) が収率 78% で得られた。この生成物は、過剰量のフェニルシランが存在しない場合には単離できない。(2-1)



### 2-2. [MoH<sub>2</sub>(SiH<sub>2</sub>Ph){Si(Ph){C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>}PhPC(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> (2) の構造解析

錯体 [MoH<sub>2</sub>(SiH<sub>2</sub>Ph){Si(Ph){C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>}PhPC(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> (2) は不活性雰囲気下、固体状態では安定であるが、溶液中では徐々に分解して、後で述べるトリヒドリドモリブデン錯体 3 に変わった。トルエン、THF、ベンゼンに可溶で、ヘキサン、ペンタンに難溶である。

#### 1) 錯体 2 の赤外吸収スペクトル

錯体 2 の IR スペクトル (KBr disk) では 1741 cm<sup>-1</sup> に中強度の吸収が観測された。この値は、Kubas らにより報告されている *cis*-[Mo(η<sup>2</sup>-H-SiH<sub>2</sub>Ph)(CO)(Et<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] の ν{Mo-(H-Si)} の吸収位置 (1742 cm<sup>-1</sup>)<sup>1a,1b</sup> および錯体 1 の ν(Mo-H) の吸収位置 (1750 cm<sup>-1</sup>)<sup>2)</sup> の値に近いことより、Mo-H または Mo-(H-Si) の伸縮振動に帰属されるものと考えられる。2083 cm<sup>-1</sup> の強い吸収は、Kubas らにより報告されている、配位したシリル基の ν(Si-H) の吸収位置 (1960~2047 cm<sup>-1</sup>) に近いことより Mo に配位したフェニルシリル基の Si-H の伸縮振動と考えられる。<sup>1a,1b</sup> この吸収は配位しないフェニルシランではこれより長波長側の 2125 cm<sup>-1</sup> 付近に観測される。

#### 2) 錯体 2 の NMR のスペクトル

錯体 2 の <sup>1</sup>H-NMR スペクトルを室温下ベンゼン-d<sub>6</sub> を溶媒として測定したところ、

-4.50 ppm および -5.40 ppm に強度比 1:1 で二つのブロードな多重線のシグナルが現れた。(Figure 1) これはモリブデンに配位した二種類のヒドリドの存在を示唆している。

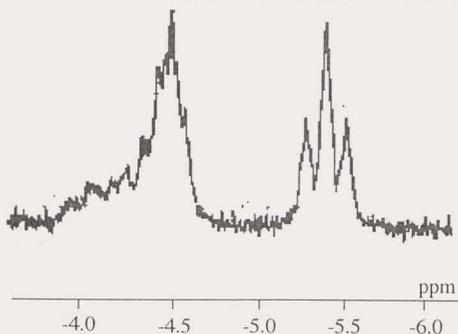
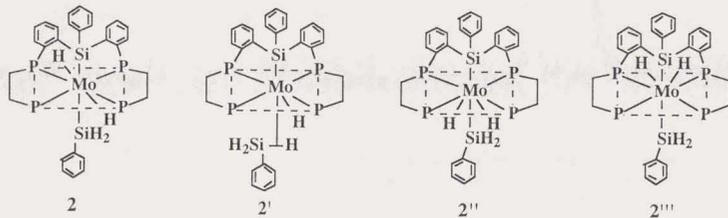


Figure 2-1.  $^1\text{H}$  NMR spectrum (hydride region) of complex **2** in benzene- $d_6$ .

dppe のメチレンのプロトンは 1.6~2.6 ppm に二つのブロードなシグナルとして観測された。Kubas らの報告によれば、 $[\text{MoH}(\text{CO})(\text{SiH}_3)(\text{Et}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PEt}_2)_2]$  錯体の  $^1\text{H}$ -NMR スペクトルではヒドリドシリル型の配位様式と Si-H の  $\sigma$  結合で配位した  $\eta^2$  型錯体とが溶液中で互いに平衡にあることが示されている [ -8.27 ppm (br-m)  $\eta^2$ -bound Si-H と -7.58 ppm (br-quintet) MoH ]。<sup>1b)</sup> おそらくこの錯体 **2** においても、-4.50 ppm のシグナルと -5.40 ppm のシグナルは二種類のヒドリド配位子に帰属されるものと思われる。二つのヒドリドが非等価になる原因として三つの可能な構造が考えられる。第一、二つのヒドリド配位子は四つリン原子によって形成される平面に対してそれぞれ上と下からモリブデンに配位して非等価となる(**2**)。第二は、 $\text{PhSiH}_3$  が Kubas の錯体のように Si-H の  $\sigma$  結合で配位した  $\eta^2$  錯体である(**2'**)<sup>1b)</sup>。第三の可能性では他の支持配位子との立体障害により、Mo-Si 結合の回転が制限されることにより、二つのヒドリド配位子が非等価になる場合である(**2''**と**2'''**)(2-2)



(2-2)

錯体 **2** の  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルを THF- $d_8$  の溶液中で測定した。30~32 ppm および

32~34 ppm に二つのブロードなピークが現れた。これらのシグナルは dppe のエチレンに帰属される。原料錯体の  $[\text{MoH}_4(\text{dppe})_2]$  を同じ条件下で測定した  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルを見ると、dppe のエチレンのシグナルは約 33 ppm 付近に一本のブロードなシグナルで現れていることから、錯体 **2** のこのエチレンの二つの炭素原子は互いに非等価であることが示唆される。また、127~137 ppm にフェニル基の炭素のシグナルが多重線として現れた。このなかで、136.85、136.57、134.55、134.46 ppm のシグナルはケイ素に結合した炭素に帰属した。Corriu らが報告した  $[\text{Mn}(\text{CO})_2(\text{CH}_3)(\eta^5\text{-CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)(\text{SiPh}_3)]$  錯体<sup>3)</sup>では、マンガンと結合しているトリフェニルシリル基のケイ素に結合した炭素のシグナルが 142.7 ppm に観測されている。リンと結合した炭素のシグナルは 134.37、132.32 ppm 付近に観測された。これは原料錯体 **1** の  $^{13}\text{C}$ -NMR で観測される 133.7 ppm に近いことにより帰属した。

錯体 **2** の THF- $d_8$  溶媒中室温下における  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR を測定し、スペクトルを Figure 2-2 に示した。外部標準は 80% のリン酸である。

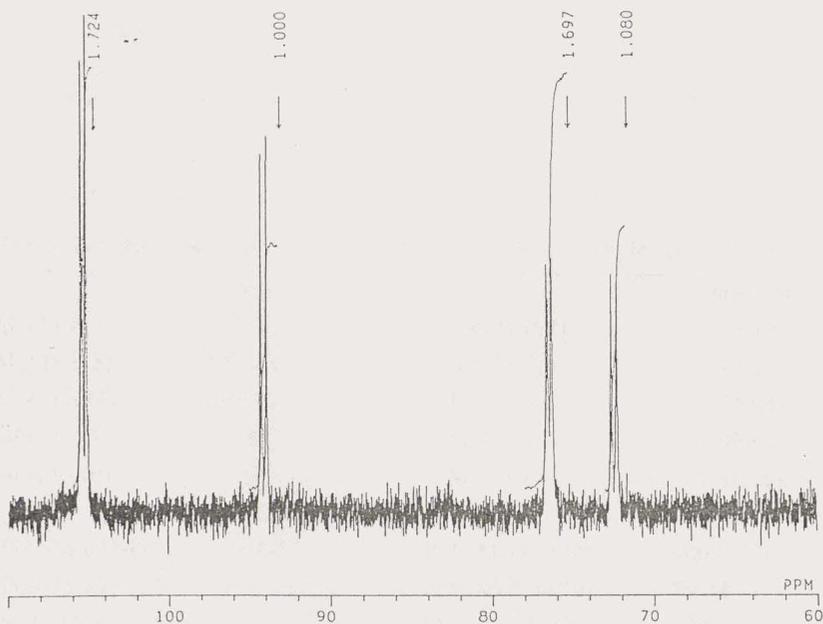


Figure 2-2.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spectral for Complex **2**

このスペクトルでは 105.36 ppm (br-d,  $^2J_{p,p} = 59.2$  Hz), 94.14 ppm (br-d,  $^2J_{p,p} = 70.1$  Hz), 76.53 ppm (br-d,  $^2J_{p,p} = 59.5$  Hz), 72.53 ppm (br-d,  $^2J_{p,p} = 70.1$  Hz) に 4 本のシグナルが観測された。このうち 105.36 と 76.53 ppm のシグナルは錯体 **2** が溶液中で分解し、生成した錯体 **3** のシグナルと推定される (錯体 **3** の性質を後に詳しく述べる)。錯体 **2** にもとづくシグナルと思われる 94.14 ppm および 72.53 ppm のシグナルは  $-80^\circ\text{C}$  の低温では多重線となった。

### 3) 錯体 **2** の X線構造解析

錯体 **2** をトルエンとヘキサンとの混合溶液から再結晶を行い、板状の黄色結晶を得た。これを用いて X線構造解析を行った。結果は Table 2-1 と Figure 2-3 に示した。

錯体 **2** の結晶は斜方晶結晶系をとっている。結晶学解析 データは実験の部の Table 2-3 に示した。図に示していないが、錯体一分子に対して二つのトルエン分子が結晶溶媒として含まれている。錯体 **2** の構造は、dppe の四つのリン原子からなるほぼ四角形平面に対して、上下に二つのシリル基が位置する。片方のシリル基は、ケイ素 Si(2) とモリブデンの結合だけではなく、ケイ素と dppe のフェニル基のオルト位の炭素との間に 2 つの結合を有することが分かった。この 5 座配位子の中心に位置する Si(2) と Mo との結合距離は 2.559 Å で Kubas らが *cis*-[Mo( $\eta^2$ -H-SiH<sub>2</sub>Ph)(CO)(Et<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PEt<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>1a)</sup> と *cis*-[Mo( $\eta^2$ -H-SiH<sub>2</sub>)(CO)(<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>P<sup>t</sup>Bu<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sup>1b)</sup> について報告した Si-Mo 間の結合距離 2.501 Å および 2.556 Å とそれほど変わらないが、Si(1) と Mo の結合距離が 2.620 Å と Kubas の錯体より若干長いのは Si(2) のトランス影響と考えられる。

Table 2-1. Representative Interatomic Distances (Å) and Angles (Deg) for **2**

Distances		Distances	
Mo(1)-P(1)	2.455(2)	Mo(1)-P(2)	2.490(2)
Mo(1)-P(3)	2.451(2)	Mo(1)-P(4)	2.487(2)
Mo(1)-Si(1)	2.620(2)	Mo(1)-Si(2)	2.559(2)
Si(1)-C(1)	1.898(9)	Si(2)-C(7)	1.899(8)
Si(2)-C(16)	1.913(3)	Si(2)-C(46)	1.913(8)
Angles		Angles	
P(1)-Mo(1)-P(2)	81.08(7)	P(2)-Mo(1)-P(4)	100.67(7)
P(1)-Mo(1)-P(3)	101.39(7)	P(3)-Mo(1)-P(4)	79.44(7)
Si(1)-Mo(1)-Si(2)	143.91(5)	Mo(1)-Si(1)-C(1)	124.4(3)
Mo(1)-Si(2)-C(7)	126.2(2)	C(16)-Si(2)-C(46)	106.6(3)

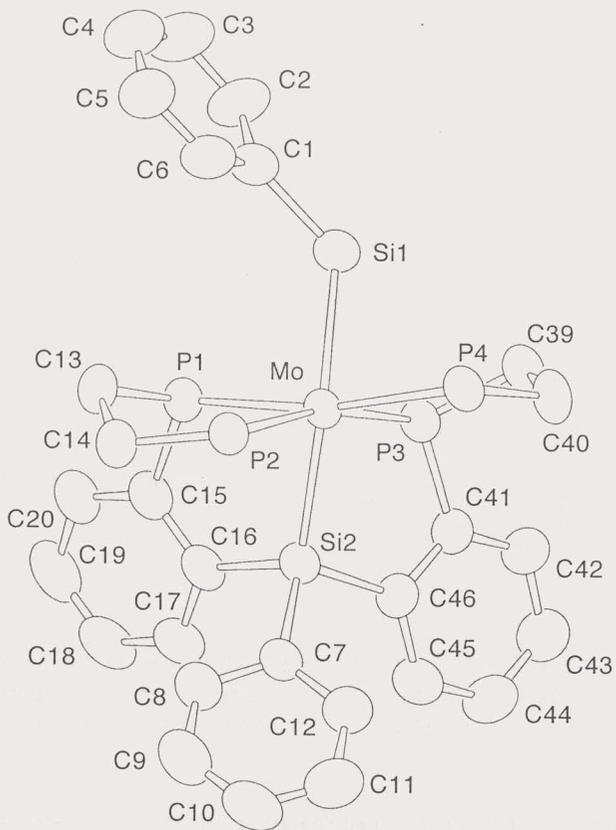


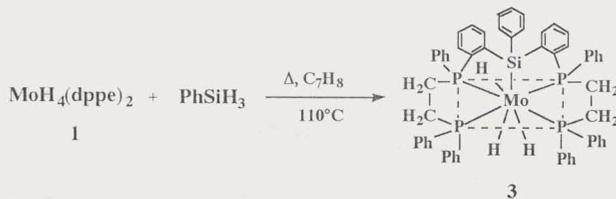
Figure 2-3. ORTEP drawing of complex 2

ケイ素と炭素の結合距離はそれぞれ 1.898、1.899、1.913、1.913 Å であり、Corriuらにより報告された  $[\{2-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_4\}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{SiFe}(\text{CO})_4]^{(4)}$  における Si-C の単結合距離の値(1.878、1.891Å)に近いことより、これらが単結合であると推定される。また、モリブデンとリンとの結合距離であるが、これはすでに報告されている関連錯体、*trans*- $[\text{Mo}(\text{N}_2)_2(\text{dppe})_2]$  [2.454(1) Å]<sup>(5)</sup>、 $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{dppe})_2]$  [2.452(2) Å]<sup>(6)</sup>、*trans*- $[\text{Mo}(\text{CO})(\text{N}_2)(\text{dppe})_2]$  [2.448(4) Å]<sup>(6)</sup>、 $[\text{MoH}(\text{O}_2\text{COEt})(\text{dppe})_2]$  Mo-P<sub>ax</sub> 2.357(2) および 2.365(1); Mo-P<sub>eq</sub> 2.446(2) および 2.507(2) Å]<sup>(7)</sup> 等の Mo-P の結合距離とはほぼ同様の値を示した。

以上の X 線構造解析の結果、錯体 **2** は、予想される Si-Mo の結合だけではなく、ケイ素と dppe のフェニル基のオルト位の炭素との結合を併せ持つユニークなダブルキレート構造をもつことが明らかとなった。

### 2-3. $[\text{MoH}_4(\text{dppe})_2]$ (**1**) と当量のフェニルシランとの反応

$[\text{MoH}_4(\text{dppe})_2]$  (**1**) と当量のフェニルシランをトルエン溶液中アルゴン雰囲気下、110°C で 3 時間加熱したところ水素の発生をともない、錯体  $[\text{MoH}_3\{\text{Si}(\text{Ph})\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2]$  (**3**) が得られた。収率は 87% であった。(2-3)



(2-3)

錯体  $[\text{MoH}_3\{\text{Si}(\text{Ph})\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2]$  (**3**) は浅い黄緑色の粉末であり、固体状態では比較的酸素に安定であるが、溶液中ではすぐに分解し、浅い黄緑色溶液が緑色溶液に変わった。錯体 **3** はトルエン、THF、ベンゼンに溶解するが、ヘキサンには難溶であった。

### 2-4. $[\text{MoH}_3\{\text{Si}(\text{Ph})\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2]$ (**3**) のキャラクタリゼーション

#### 1) 錯体 **3** の赤外吸収スペクトル

錯体 **3** の赤外吸収スペクトルでは、1714  $\text{cm}^{-1}$  付近にブロードな吸収が観測された。これは、錯体 **2** 及び原料錯体 **1** の  $\nu(\text{Mo-H})$  の吸収位置(それぞれ1741および1750  $\text{cm}^{-1}$ )に近いことより、 $\nu(\text{Mo-H})$  に由来する吸収であると帰属した。2080  $\text{cm}^{-1}$  付近に Si-H の伸縮振動が見られないことから、ケイ素に結合した水素原子は存在しないと思われる。

2) 錯体 3 の NMR スペクトル

錯体 3 の  $^1\text{H-NMR}$  をベンゼン- $d_6$  溶液中で測定した。高磁場側の  $-4.15$  ppm (br-t,  $J = 33$  Hz, 1H, MoH) と  $-4.45$  ppm (br-qunit,  $J = 35$  Hz, 2H, MoH) はモリブデンに結合したヒドリド配位子のシグナルに帰属される。この二つのピークの積分比は約 2:1 であり、また、これと  $1.6\sim 3.6$  ppm に現われた dppe のメチレン部分の水素のシグナルの積分比が約 3:8 であることから、モリブデン金属中心と結合したヒドリド配位子が三つあると推定される。これらのシグナルのケミカルシフトとカップリング定数は、g-NMR を用いたコンピュータシミュレーションによって求めた。この結果を Figure 2-4 に示した。

また、 $6.6\sim 7.8$  ppm に現われた多重線は、一および二置換フェニル基に帰属される。

錯体 3 のトルエン- $d_8$  温度可変のプロトン NMR を測定し、高磁場側のヒドリド領域についてその結果を Figure 2-5 に示した。

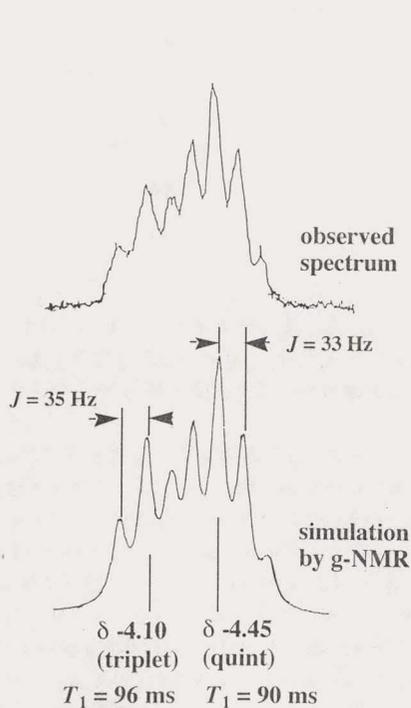


Figure 2-4

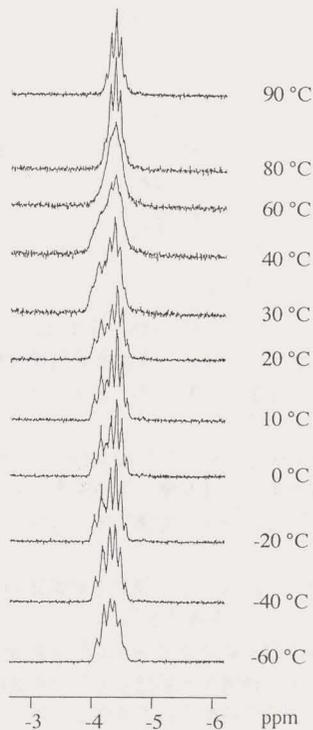
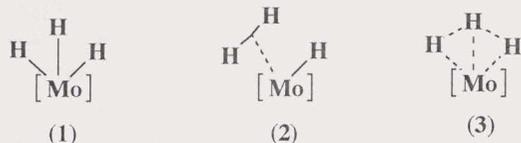


Figure 2-5

室温から  $-60^{\circ}\text{C}$  まで温度を下げてもピークがややブロードになるだけで、シグナルの形にあまり変化は認められない。ブロードになったのは、低温になることによって溶液の局部粘度が増すためと思われる。温度を室温から上げると、二種類の水素のシグナルが次第に一つのブロードな一本となり、 $90^{\circ}\text{C}$  でははっきりとした五重線となった。これは温度を上げるに従って二種類の水素の間の交換速度が速くなり、3つの水素が見かけ上等価になったことを示唆する。しかし、この後で議論する  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR のスペクトルでは、温度を  $90^{\circ}\text{C}$  に上げてもシグナルの変化は認められなかった。また、昇温後サンプルを室温に戻すと元のシグナルに戻るという事実から、昇温による変化は錯体の部分的なフラクショナルな性質に起因するものであって錯体の分解や異性化によるものではないことが確認された。

次に、この錯体 **3** のような中性のトリヒドリドモリブデン錯体の例はあまり報告されていないことから、このヒドリド配位子の配位様式について検討する。一般にトリヒドリド錯体におけるヒドリド配位子の配位の仕方として、下に示した三種類の形が考えられる。<sup>8,9)</sup> (2-4)



(2-4)

すなわち、(1) 3つの水素がヒドリドとして配位した場合、(2) 1つのヒドリドと1分子の水素分子で配位した場合、(3) これらの遷移中間状態である。ヒドリドで配位するか、水素分子が  $\eta^2$  型で配位するかの判断方法として、主に下記の三つの方法が知られている。<sup>9,10)</sup>

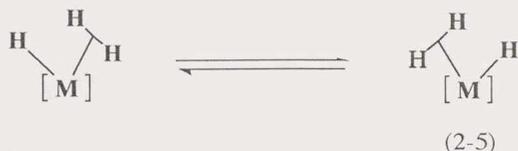
(A) 片方の水素原子を重水素で置き換えたものの、 $^1\text{H}$ -NMR における  $J_{\text{HD}}$  のカップリン定数を求める。もし  $J_{\text{HD}}$  の値が約 30 Hz であれば、水素分子で配位しているのに対して、カップリン定数が 1 Hz より小さい場合には、ヒドリドで配位している。(フリーの H-D 分子の  $J_{\text{HD}}$  は 43 Hz である)

(B) 緩和時間  $T_1$  の値が、約 40 ms 以下の場合には水素分子で配位していることを示唆するのに対して、100 ms 以上ではヒドリドで配位していると考えられる。

(C) X線構造解析から、H-H 間の結合距離が 0.9 Å から 1.0 Å までの場合は水素分子で配位しているが、1.6 Å より長い場合には古典的なヒドリド配位子で配位している。H-H 間の結合距離が 1.1 Å から 1.6 Å であれば、おそらくそれらの中間体である。

錯体 **3** の緩和時間  $T_1$  を測定したところ、室温下で  $-4.5$  ppm に現れた二つ分の水素

の  $T_1$  の値は 90 ms で、 $-4.15$  ppm に現れた一つ分の水素の  $T_1$  の値は 96 ms であった。これらの値は、上述のヒドリド配位子の場合の値の下限である 100 ms よりもわずかに小さいことから、錯体 **3** は完全には (1) の構造ではないことが示唆される。つまり、錯体 **3** の配置は (2) に近いものであり、水素分子とヒドリド配位子との間で互いに速い交換が存在していることが推定される。(2-5)



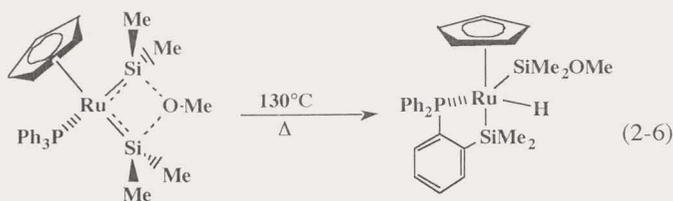
ヒドリドおよび水素分子の配置を同時にもつトリヒドリド錯体がカチオン性の8族元素についていくつか報告されている。例えば  $[\text{Fe}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{H})(\text{dppe})_2]^+$ ,  $[\text{Ru}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{H})(\text{dppe})_2]^+$  や  $[\text{Os}(\eta^2\text{-H}_2)(\text{H})(\text{dppe})_2]^+$  などがある<sup>8)</sup>。しかしながら、錯体 **3** のような中性のヒドリド-水素分子型のトリヒドリドモリブデンの四価錯体の例はこれまであまりない。

錯体 **3** の  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトルでは、類似の骨格を有する錯体 **2** と同じように dppe のエチレンの二つの非等価な炭素に帰属される二つのブロードなシングレットが 30~32、32~34 ppm に観測された。127.02~136.6 ppm にはケイ素に結合したフェニル基や、dppe の一および二置換ベンゼンの炭素のものと見られる多重線が観測された。錯体 **2** と同じように考えて、この中の、136.6、134.6、134.5 ppm のシグナルはケイ素に結合した炭素に、134.4と132.2 ppm のシグナルはリンに結合した炭素にそれぞれ帰属した。

錯体 **3** の THF- $d_8$  中における  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR を測定した。室温では 110.2 ppm (br-d,  $^2J_{\text{P,P}} = 60.7$  Hz) と 81.40 ppm (br-d,  $^2J_{\text{P,P}} = 60.6$  Hz) に二種類のピークが現れた。この結果は、環境の異なった 2 組のリン原子が存在する錯体 **2** の構造に一致する。また錯体 **3** のトルエン- $d_8$  溶液を 90°C まで昇温しても、そのスペクトルは室温の場合とあまり変わらなかった。[90°C では 110.41 ppm (br-d,  $^2J_{\text{P,P}} = 62.5$  Hz) と 82.13 ppm (br-d,  $^2J_{\text{P,P}} = 60.7$  Hz)]。このことは、三級ホスフィン骨格が溶液中において、高温でもリジットな構造を保持していることを示唆するものである。

## 2-5. 推定反応機構

錯体 **2** 及び錯体 **3** の生成機構について議論する。最近、荻野らはルテニウム-シリレン錯体を 130°C に加熱するとシリレンがトリフェニルホスフィンのフェニル基のオルト位の C-H 結合へ挿入した形の錯体が生成することを報告した。(2-6)<sup>11)</sup> この反応ではトリフェニルホスフィンのオルト位の炭素と金属に結合したケイ素の間に新たな結合が生じる点で錯体 **2** あるいは錯体 **3** の生成反応と類似しており、興味もたれる。



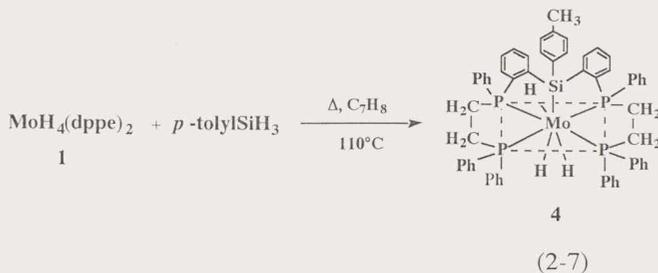
錯体 2 及び錯体 3 の生成経路の一つとして、上述したシリレン中間体を經由する機構が考えられる。この推定機構を Scheme 1 の Path A に示した。まず、テトラヒドリドモリブデン錯体は加熱することにより水素 1 分子を放出して配位的に不飽和な 16 電子中間種 A  $[\text{MoH}_2(\text{dppe})_2]$  を与える。この配位不飽和中間種 A  $[\text{MoH}_2(\text{dppe})_2]$  へフェニルシランが酸化的付加して、中間体 B を生成すると思われる。トリヒドリドシリルモリブデン中間体 B は  $\alpha$ -水素脱離により、モリブデンシリレン中間体 C を生成し、このシリレン配位子が dppe のフェニル基のオルト位の C-H 結合に挿入することで、トリヒドリドシリル中間体 D を生成する。同じように中間体 D はまたもう一回  $\alpha$ -水素脱離反応を行い、シリレンモリブデン中間体を与え、C-H 結合への挿入反応がおり、錯体 3 を生じると考えられる。これとは別に、Path B に示したようにシリレン中間体を経るのではなく中間体 A に dppe のオルト位の C-H 結合が酸化的付加し、生じた Mo-C 結合と Mo-Si 結合との間で、還元的脱離が起り、その後、Si-H が Mo に酸化的付加して D を与えるという反応経路も考えることができる。現時点で二つの機構のうちどちらが正しいかを定める充分な証拠はないが、立体的にかなり厳しい中間体を経なければならない後者の過程よりも、シリレン中間体を経る前者の過程の方がより feasible ではないかと考えている。

また、錯体 3 は加熱することによって、水素を放出し、さらに配位不飽和の中間体を生じもう一分子のフェニルシランが配位することにより、錯体 2 が生成したものと考えられる。



## 2-6. $[\text{MoH}_4(\text{dppe})_2]$ (1) と *p*-トリルシランの反応

錯体 1 と当量の *p*-トリルシランをトルエン溶液中 3 時間 110°C で反応を行うと、錯体 3 と類似の構造をもった錯体  $[\text{MoH}_3\{\text{Si}(p\text{-tolyl})\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PhPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2\}]$  (4) が収率 75% で得られた。(2-7)



錯体 4 のスペクトルは錯体 3 のものと似ている。赤外吸収スペクトルでは、1705  $\text{cm}^{-1}$  付近に  $\nu(\text{Mo-H})$  がブロードな吸収として観測された。ベンゼン- $d_6$  溶液中の  $^1\text{H-NMR}$  では、-4.05 ppm (br-t,  $J = 31$  Hz, 1H, MoH) と -4.38 ppm (br-qunit,  $J = 29$  Hz, 2H, MoH) にヒドリド配位子のシグナルが積分比 2 : 1 で観測され、2.2 ppm にはトリル基のメチルに帰属されるシグナルがシングレットとして現われた。また、6.6~7.9 ppm に現われた多重線は、一および二置換フェニル基及びトリル基に帰属される。

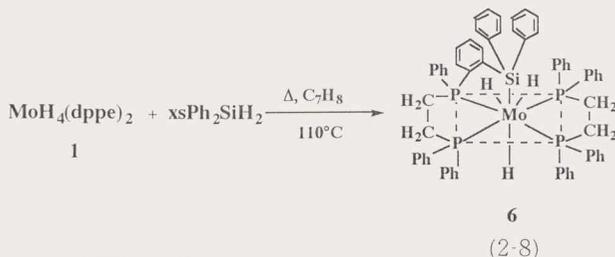
錯体 4 の  $^{13}\text{C-NMR}$  でも錯体 2 及び錯体 3 と類似したスペクトルが得られた。dppe のメチレンの二つの非等価な炭素に帰属される二つのブロードなシングレットが 30~32、32~34 ppm に観測された。127.02~136.6 ppm にはケイ素に結合したフェニル基や、dppe の一および二置換ベンゼンの炭素のものと見られる多重線が観測された。また、メチル基のシグナルは 21.5 ppm に観測された。錯体 2 と同じように考えて、この中の、136.6、134.6、134.5 ppm のシグナルはケイ素に結合した炭素に、134.4 と 132.2 ppm のシグナルはリンに結合した炭素に帰属した。

錯体 4 のトルエン- $d_8$  中における  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR を測定した。室温では 83.6 ppm (d, 58.0 Hz) と 112.8 ppm (d, 58.0 Hz) に二種類のピークが現れた。この結果は、環境の異なった 2 組のリン原子が存在する錯体 4 の構造に一致する。

錯体 1 と過剰量の *p*-トリルシランとの反応では錯体 2 に相当する錯体  $[\text{MoH}_2\{\text{SiH}_2(p\text{-tolyl})\}\{\text{Si}(p\text{-tolyl})\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PhPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2\}]$  (5) は単離出来なかった。おそらく錯体 5 は立体障害が大きいため、分解し易いものと思われる。しかし、反応後の混合物の IR スペクトルにおいて 2084  $\text{cm}^{-1}$  にトリルシリル基の  $\nu(\text{Si-H})$  に帰属される吸収が認められたことから錯体 5 の生成は定性的には確認された。

## 2-7. [MoH<sub>4</sub>(dppe)<sub>2</sub>] (1) とジフェニルシランとの反応

アルゴン雰囲気下で [MoH<sub>4</sub>(dppe)<sub>2</sub>] (1) と過剰量 (8倍量) のジフェニルシランをトルエン溶媒中 110°C で 5 時間加熱すると、黄色の錯体 [MoH<sub>3</sub>{Si(Ph)<sub>2</sub>{(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)PhPCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-PPh<sub>2</sub>}}(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)] (6) が収率 87% で得られた。(2-8)



## 2-8. [MoH<sub>3</sub>{Si(Ph)<sub>2</sub>{(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)PhPCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>}}(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)] (6) の構造解析

[MoH<sub>3</sub>{Si(Ph)<sub>2</sub>{(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)PhPCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>}}(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)] (6) は固体状態では空気に対して比較的安定であるが、溶液では空気に対して不安定である。不活性雰囲気下、トルエン、THF、ベンゼンに可溶で、ヘキサン、ペンタンに難溶である。

### 1) 錯体 6 の赤外吸収スペクトル

錯体 6 の赤外吸収スペクトルでは、1732 cm<sup>-1</sup> に中強度の吸収が観測された。この値は、錯体 1 の ν(Mo-H) の吸収位置 (1750 cm<sup>-1</sup>)<sup>2)</sup> の値に近いことより、Mo-H の伸縮振動に帰属されるものと考えられる。ここでは 2000 cm<sup>-1</sup> 付近に Si-H の伸縮振動が観測されず、一級アリールシランの反応の場合のような二つ目のシリル基が配位した錯体は生成していないことが示唆された。

### 2) 錯体 6 の NMR スペクトル

錯体 6 の <sup>1</sup>H-NMR スペクトルを室温下ベンゼン-d<sub>6</sub> を溶媒として測定したところ、-5.2 ppm (d-quint. J = 15.8 Hz, 29.3 Hz, 3H, MoH) にヒドリド配位子のシグナルが観測された。dppe のエチレンのプロトンは 1.6~2.6 ppm に二つブロードなシグナルとして観測された。錯体 6 のトルエン中の温度可変 <sup>1</sup>H-NMR スペクトルを Figure 2-6 に示した。モリブデンに配位したヒドリドのシグナルは室温以上ではダブルカルテットとして観測された。温度を下げるとブロードになり、-80°C では三つのピークに分かれた。このことから錯体 6 には三つの非等価な水素が存在することが示唆された。

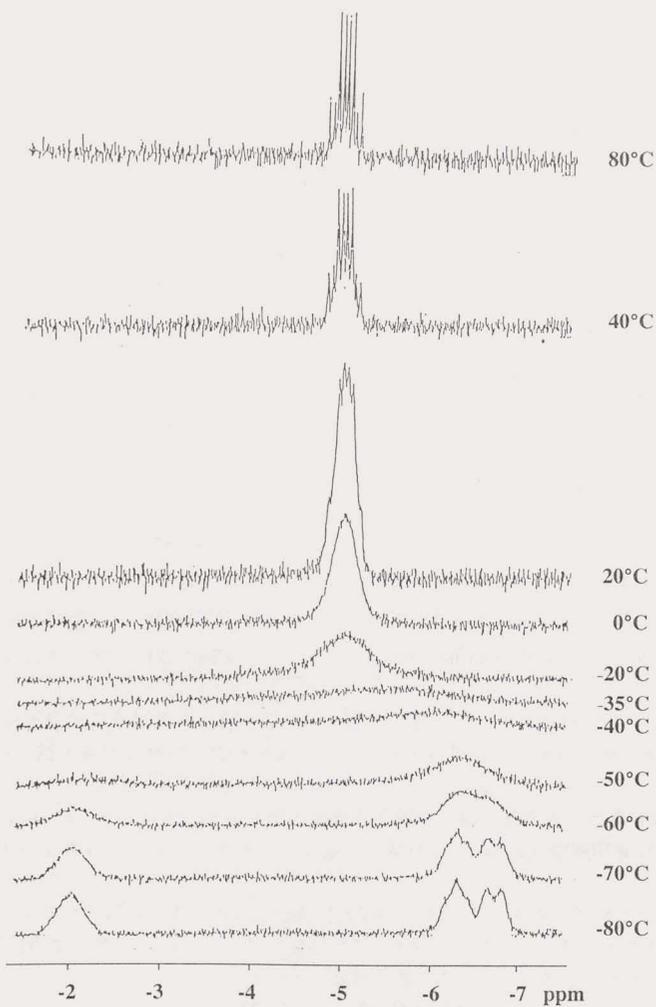


Figure 2-6. Dynamic  $^1\text{H-NMR}$  for 6

錯体 **6** の THF-*d*<sub>8</sub> 中における <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR を測定した。室温では 84.1 ppm (m), 85.1 ppm (m), 91.7 ppm (m), 109.1 ppm (m) に四種類のピークが現れた。この結果は、環境の異なった四つのリン原子が存在する錯体 **6** の構造に一致する。

3)  $[\text{MoH}_3\{\text{Si}(\text{Ph})_2\{(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PhPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}\}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)]$  (**6**) の X 線構造解析

錯体 **6** をベンゼンとヘキサンの混合溶液から再結晶を行い、板状の黄色結晶を得た。これを用いて X 線構造解析を行った。この結果を Table 2-2 と Figure 2-7 に示した。

Table 2-2. Representative Interatomic Distances (Å) and Angles (Deg) for **6**

Distances		Distances	
Mo(1)-P(1)	2.503(4)	Mo(1)-P(2)	2.418(5)
Mo(1)-P(3)	2.477(2)	Mo(1)-P(4)	2.460(5)
Mo(1)-Si(1)	2.541(2)	Mo(1)-C(48)	1.909(6)
Si(1)-C(53)	1.919(7)	Si(2)-C(59)	1.917(6)
Mo(1)-H(1)	1.70(6)	Mo(1)-H(2)	1.76(6)
Mo(1)-H(3)	1.72(6)		
Angles		Angles	
P(1)-Mo(1)-P(2)	79.2(2)	P(2)-Mo(1)-P(3)	95.4(1)
P(1)-Mo(1)-P(4)	100.5(2)	P(3)-Mo(1)-P(4)	79.1(1)
Mo(1)-Si(1)-C(53)	121.6(2)	C(48)-Si(1)-C(59)	100.9(3)

錯体 **6** の結晶は斜方晶結晶系をとっている。結晶学解析データは実験の部の Table 2-5 に示した。錯体 **6** の構造は、dppe の四つのリン原子からなるほぼ四角形平面に対して、上に一つのシリル基が位置する。ケイ素 (Si1) とモリブデンの結合に加えて、ケイ素と片方の dppe のフェニル基のオルト位の炭素との間にも結合があることが分かった。Mo-Si の結合距離は 2.541 Å である。この値は、錯体 **2** の Mo-Si 結合距離の 2.559 Å とほぼ同じである。

ケイ素と炭素の結合距離はそれぞれ 1.909, 1.919, 1.917 Å であり、錯体 **2** における Si-C の単結合距離の値 (1.899, 1.913, 1.913 Å) に近いことより、これらが単結合であると推定される。また、モリブデンとリンとの結合距離であるが、これも錯体 **2** の Mo-P 結合距離 (2.455, 2.490, 2.451, 2.487 Å) とほぼ同様の値を示した。

三つのヒドリド配位子は dppe の四つのリン原子の平面に対して、Si の結合している側に二つとその反対側に一つの配置を取ることが分かった。

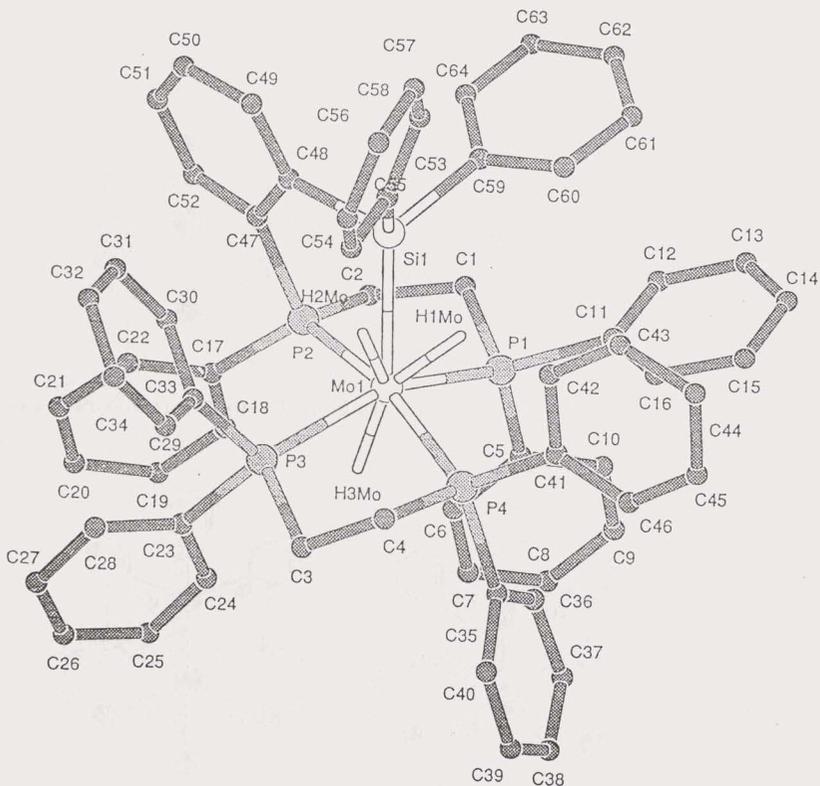


Figure 2-7. Molecular Structure of Complex 6

錯体 6 と錯体 2 を構造的に比較し、この結果を Figure 2-8 および Figure 2-9 に示した。結合距離と結合の角度に特に大きな差がないことが分かる。このことから、これらの錯体における Mo に結合した Si と dppe のフェニル基のオルト炭素との結合生成には、錯体自体の立体的規制による鋳型効果が大きな役割を果たしていることが示唆される。

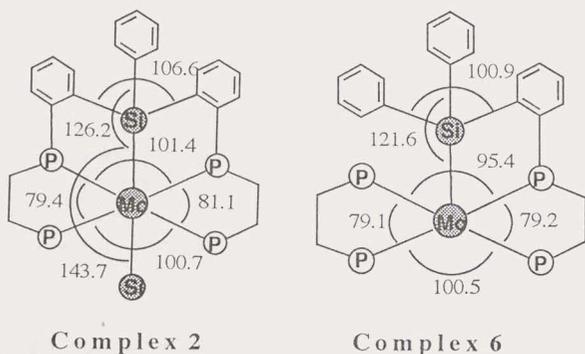


Figure 2-8. Comparison of the Bond Angles(Deg) for Complexes 2 and 6

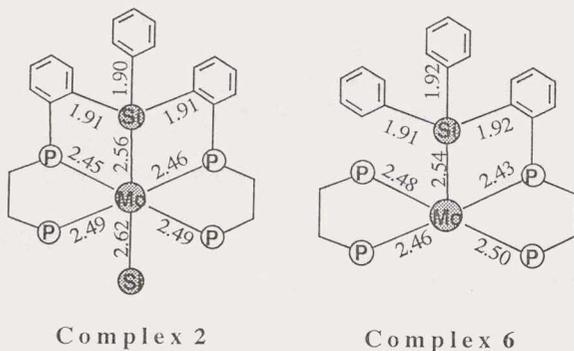


Figure 2-9. Comparison of the Bond Distances (Å) for Complexes 2 and 6

以上のX線構造解析の結果、錯体 6 は、Si-Mo に加えて、ケイ素と dppe 配位子のなかの一つのフェニル基のオルト位の炭素との結合を併せ持つキレート構造をもつことが明

らかとなった。錯体 **3** では予想したヒドリド配位子の配置はアリールシラン基の立体的なかさ高さを考慮すると、四つのリン原子によって形成される平面に対して、シリル基側面に一つまた、反対側の下面に二つが存在すると思われたが、錯体 **6** の場合には、実際は逆で、シリル基側の上面に二つ存在することが分かった。

## 2-6. 実験の部

### 1) 実験の操作

全ての実験操作は真空下あるいはアルゴン、窒素等の不活性ガス雰囲気下シュレンクフラスコ、あるいはシュバンツハンと呼ばれる三方コックの付いた二口及三口フラスコを用いて行った。溶媒は、通常の方法で乾燥後、アルゴンまたは窒素下で蒸留、保存したものを用いた。また必要に応じて、錯体と揮発性反応試薬及び溶媒の混合を真空下で trap to trap 法によって行った。さらに、反応終了後、反応溶液からの溶液部分の回収も trap to trap 法によって行った。

### 2) 分析

錯体の機器分析の為の試料の調製は全てアルゴン雰囲気下、または真空下で行った。元素分析は、東京工業大学資源化学研究所元素分析室の田中正子博士に依頼した。X線結晶構造解析は理学電機(株)の山崎幹緒博士に依頼した。融点の測定はアルゴン雰囲気下で YAZAWA Micro Melting Point BY-2 を用いて行った。

用いた分析機器を以下に示す。

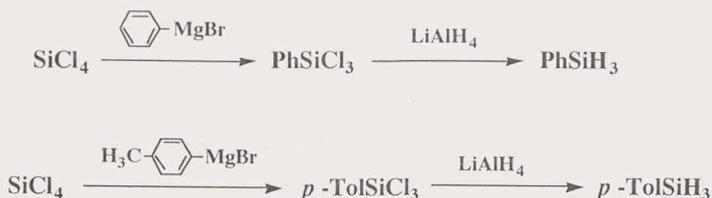
赤外吸収スペクトル	PERKIN ELMER-1600 FTIR
NMR スペクトル	日本電子JNM-EX-270, JNM-EX-400
元素分析	柳本製作所ヤナコMT-5
ガスクロマトグラフィー	
高津製 GC-3BT	キャリヤガス He      カラム molecular sieve 5 A 3Φ x 3m

### 3) 原料の合成

原料錯体  $[\text{MoH}_4(\text{dppe})_2]$  (**1**) の合成: F. Pennela らの方法<sup>12)</sup>によりつぎの経路に従って合成したものを使用した。



フェニルシラン  $\text{PhSiH}_3$  およびパラ-トリルシラン  $p\text{-TolSiH}_3$  の合成: 実験化学講座の合成方法<sup>13)</sup>を用いて合成した。



#### 4) dihydrido{bis[2-(1,4,4-triphenyl-1,4-diphosphabutyl- $\kappa P, P'$ )-phenyl]phenylsilyl}(phenylsilyl)molybdenum(IV) (2) の合成

錯体  $[\text{MoH}_4(\text{dppe})_2]$  (1) (0.208 g,  $2.32 \times 10^{-4}$  mol) に  $\text{PhSiH}_3$  (173 ml,  $1.39 \times 10^{-3}$  mol) とトルエン 20 ml を加え、アルゴン雰囲気下、 $110^\circ\text{C}$  で 3 時間還流すると、褐色均一溶液になった。減圧下で溶媒を半分に濃縮し、ヘキサン 20 ml を加えて冷蔵庫に一晩置くと、黄色板状結晶として錯体 2 が 0.233 g ( $1.81 \times 10^{-4}$  mol) 得られた。収率は 78% であった。

融点:  $245\text{--}246^\circ\text{C}$

元素分析: Calcd. for  $\text{C}_{78}\text{H}_{76}\text{P}_4\text{MoSi}_2$  (2+2toluene): C, 72.65%; H, 5.94%.

Found: C, 72.85%; H, 5.90%.

#### 5) trihydrido{bis[2-(1,4,4-triphenyl-1,4-diphosphabutyl- $\kappa P, P'$ )-phenyl]phenylsilyl}molybdenum(IV) (3) の合成

0.217 g ( $2.42 \times 10^{-4}$  mol) の  $[\text{MoH}_4(\text{dppe})_2]$  (1) と当量のフェニルシラン (301 ml,  $2.42 \times 10^{-4}$  mol) をトルエン溶液中、アルゴン雰囲気下で  $110^\circ\text{C}$  で 3 時間加熱した。加熱前、黄色均一だった溶液が反応後茶色へと変化した。反応終了後、溶液を減圧下で乾固させ残渣を 10 ml の THF に溶解し、これに 30 ml のヘキサンを加えた後、冷蔵庫で一晩放置すると、黄緑色の沈殿が生じた。この沈殿を濾別し、ヘキサン 5 ml で 3 回洗浄し、真空乾燥し、浅い黄緑色の粉末として錯体 3 が 0.210 g ( $2.10 \times 10^{-4}$  mol) 得られた。収率は 87% であった。

#### 6) trihydrido{bis[2-(1,4,4-triphenyl-1,4-diphosphabutyl- $\kappa P, P'$ )-phenyl](*p*-tolyl)silyl}molybdenum(IV) (4) の合成

0.225 g ( $2.51 \times 10^{-4}$  mol) の錯体 1 と当量の *p*-トリルシラン (31 mg,  $2.54 \times 10^{-4}$  mol) をトルエン溶液中アルゴン雰囲気下  $110^\circ\text{C}$  で 3 時間加熱した。加熱前、黄色均一だった溶液が反応後茶色へと変化した。反応終了後、溶液を減圧下で乾固させ、残渣を 5 ml

の THF に溶解し、これに 25 ml のヘキサンを加えた後、冷蔵庫で一晩放置すると、黄緑色の沈殿が生じた。この沈殿を濾別し、ヘキサン 5 ml で 3 回洗浄後、真空乾燥し、浅い黄緑色の錯体 **4** が  $0.191 \text{ g}$  ( $1.89 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ) 得られた。収率は 75% であった。

### 7) trihydrido{[2-(1,4,4-triphenyl-1,4-diphosphabutyl- $\kappa P, P'$ )-phenyl]diphenylsilyl}[1,2-bis(diphenylphosphinoethane)]molybdenum(IV) (**6**) の合成

$0.229 \text{ g}$  ( $2.55 \times 10^{-4} \text{ mol}$ ) の錯体 **1** と 6 倍量のジフェニルシラン ( $283 \mu\text{l}$ ,  $1.53 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ) をトルエン溶媒中アルゴン雰囲気下  $110^\circ\text{C}$  で 5 時間加熱した。加熱前、黄色均一だった溶液が反応後茶色へと変化した。反応終了後、溶液を減圧下で乾固させ、残渣を 10 ml のベンゼンに溶解し、これに 25 ml のヘキサンを加えた後、室温で一晩放置すると、黄色の沈殿が生じた。これを濾別し、ヘキサン 5 ml で 3 回洗浄後、真空乾燥すると、黄色の錯体 **6** が  $0.239 \text{ g}$  ( $2.22 \times 10^{-4} \text{ mol}$ ) 得られた。収率は 87% であった。この錯体はベンゼン-ヘキサンの混合溶液から再結晶し、黄色の単結晶を得た。

### 8) X線結晶構造解析

A)  $[\text{MoH}_2(\text{SiH}_2\text{Ph})\{\text{Si}(\text{Ph})\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PhPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2}]$  (**2**) をトルエン/ヘキサン系から再結晶を行うことによって、黄色板状単結晶が得られた。この結晶について X 線構造解析を行った。

強度測定は、結晶を空气中でガラスファイバーにのせ、Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.71069$ ) を用い理学電機製 AFC7R 形四軸型 X 線回析計を使用して行った。結晶系と空間格子の決定は  $2\theta$  の値が  $23.34^\circ < 2\theta < 29.36^\circ$  の 25 点の反射データを基に決定した。(Table 2-3)

解析は、teXsan 結晶構造解析ソフトを用いて行った。水素原子以外の原子については非等方性の温度因子の決定までを行った。水素原子は計算により決定し精密化は行わなかった。各原子の座標を Table 2-4 に示す。

B) 錯体  $[\text{MoH}_3\{\text{Si}(\text{Ph})\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PhPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2](\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$  (**6**) をベンゼン/ヘキサン系から再結晶を行うことによって、黄色板状単結晶が得られた。この結晶について X 線構造解析を行った。

強度測定は、結晶を空气中でガラスファイバーにのせ、Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.71069$ ) を用い理学電機製 AFC7R 形四軸型 X 線回析計を使用して行った。結晶系と空間格子の決定は  $2\theta$  の値が  $29.85^\circ < 2\theta < 30.59^\circ$  の 20 点の反射データを基に決定した。(Table 2-5)

解析は、teXsan 結晶構造解析ソフトを用いて行った。水素原子以外の原子については非等方性の温度因子の決定までを行った。各原子の座標を Table 2-6 に示す。

**Table 2-3.** Experimental Data for the Crystallographic Analysis of  
 $[\text{MoH}_2(\text{SiH}_2\text{Ph})\{\text{Si}(\text{Ph})\{(\text{C}_6\text{H}_5)\text{PhPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2\}*_2\text{C}_7\text{H}_8] (2)$

Formula	$\text{C}_{78}\text{H}_{74}\text{P}_4\text{Si}_2\text{Mo}$
Mw	1287.45
Crystal system	orthorhombic
Space group	Pbca (#61)
a (Å)	44.862(5)
b (Å)	23.072(4)
c (Å)	12.859(5)
V (Å <sup>3</sup> )	13309(4)
Z	8
F (000)	5376.00
$\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	3.72
Diffractometer	Rigaku AFC7R
Radiation(wavelength,Å)	Mo K $\alpha$ ( $\lambda = 0.71069$ )
Monochromater	graphite
D <sub>cal</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.285
Temp,°C	25.0
2 $\theta$ <sub>max</sub> (deg)	45.0
2 $\theta$ Range (deg)	23.34 - 29.36
Scan rate (deg min <sup>-1</sup> )	16.0
h, k, l Range	$0 \leq h \leq 25, 0 \leq k \leq 20, -23 \leq l \leq 20$
Unique reflections	9542
Used reflections	9544
[I > 3.00 $\sigma$ (I)]	
R	0.045
Rw	0.047

**Table 2-4. Atomic Coordinates and  $B_{\text{eq}}/B_{\text{iso}}$  For Complex 2**

Atom	X/a	Y/b	Z/c	B	Atom	X/a	Y/b	Z/c	B
Mb(1)	0.62585(1)	0.03938(3)	0.21208(5)	3.48(1)	P(1)	0.62387(5)	0.09651(8)	0.3731(2)	4.01(5)
P(2)	0.63134(5)	0.13802(9)	0.1357(2)	3.92(5)	P(3)	0.63325(4)	-0.05867(8)	0.2807(2)	3.96(5)
P(4)	0.61747(5)	-0.01908(9)	0.0523(2)	4.27(5)	Si(1)	0.57195(5)	0.00902(10)	0.2684(2)	4.60(6)
Si(2)	0.68033(5)	0.04025(9)	0.2687(2)	3.95(5)	C(1)	0.5412(2)	0.0618(4)	0.3039(7)	4.9(2)
C(2)	0.5209(2)	0.0483(4)	0.3811(8)	6.9(3)	C(3)	0.4976(2)	0.0855(6)	0.4062(9)	8.2(4)
C(4)	0.4949(2)	0.1369(5)	0.3577(10)	7.6(3)	C(5)	0.5140(2)	0.1524(4)	0.2810(9)	6.8(3)
C(6)	0.5367(2)	0.1137(4)	0.2545(7)	5.8(3)	C(7)	0.7124(2)	0.0780(3)	0.1991(6)	4.2(2)
C(8)	0.7292(2)	0.0514(4)	0.1217(7)	5.3(2)	C(9)	0.7532(2)	0.0785(5)	0.0726(7)	6.7(3)
C(10)	0.7602(2)	0.1344(5)	0.0975(9)	7.6(3)	C(11)	0.7442(2)	0.1625(4)	0.1730(9)	7.1(3)
C(12)	0.7209(2)	0.1348(4)	0.2243(7)	5.6(2)	C(13)	0.6178(2)	0.1737(3)	0.3398(6)	4.6(2)
C(14)	0.6354(2)	0.1909(3)	0.2432(6)	4.8(2)	C(15)	0.6586(2)	0.0980(3)	0.4494(6)	4.4(2)
C(16)	0.6837(2)	0.0718(3)	0.4056(6)	4.3(2)	C(17)	0.7101(2)	0.0727(4)	0.4624(1)	5.4(3)
C(18)	0.7117(2)	0.0970(4)	0.5596(8)	6.2(3)	C(19)	0.6868(3)	0.1229(4)	0.6023(7)	6.4(3)
C(20)	0.6601(2)	0.1230(4)	0.5487(7)	5.2(3)	C(21)	0.5968(2)	0.0880(4)	0.4797(6)	4.4(2)
C(22)	0.5962(2)	0.0367(4)	0.5337(7)	5.9(3)	C(23)	0.5777(2)	0.0274(4)	0.6182(8)	7.0(3)
C(24)	0.5597(3)	0.0695(5)	0.6493(8)	7.8(3)	C(25)	0.5596(3)	0.1224(5)	0.5987(9)	9.0(4)
C(26)	0.5781(2)	0.1314(4)	0.5139(8)	7.0(3)	C(27)	0.6002(2)	0.1684(3)	0.0579(7)	4.9(2)
C(28)	0.5785(2)	0.2039(4)	0.0976(8)	6.4(3)	C(29)	0.5551(3)	0.2230(5)	0.035(1)	8.8(4)
C(30)	0.5542(3)	0.2077(6)	-0.065(1)	9.4(5)	C(31)	0.5753(3)	0.1742(6)	-0.110(1)	9.7(5)
C(32)	0.5983(2)	0.1535(4)	-0.0467(9)	6.8(3)	C(33)	0.6614(2)	0.1621(3)	0.0488(6)	3.9(2)
C(34)	0.6679(2)	0.2207(4)	0.0352(7)	5.6(2)	C(35)	0.6883(2)	0.2385(8)	-0.0385(8)	6.2(3)

(continued)

Table 2-4. (continued)

C(36)	0.7022(2)	0.1988(4)	-0.1001(8)	6.1(3)	C(37)	0.6962(2)	0.1406(4)	-0.0882(8)	6.4(3)
C(38)	0.6759(2)	0.1230(3)	-0.0132(7)	4.9(2)	C(39)	0.6146(2)	-0.1116(3)	0.1949(6)	4.5(2)
C(40)	0.6225(2)	-0.0981(3)	0.0843(7)	5.4(2)	C(41)	0.6723(2)	-0.0818(3)	0.2768(6)	4.1(2)
C(42)	0.6805(2)	-0.1403(4)	0.2825(8)	5.7(2)	C(43)	0.7102(2)	-0.1556(4)	0.2889(8)	6.1(3)
C(44)	0.7315(2)	-0.1135(4)	0.2875(8)	6.3(3)	C(45)	0.7239(2)	-0.0557(4)	0.2828(7)	5.3(2)
C(46)	0.6973(2)	-0.0385(3)	0.2771(6)	4.2(2)	C(47)	0.6250(2)	-0.0871(3)	0.4113(6)	4.4(2)
C(48)	0.6451(2)	-0.0785(4)	0.4920(7)	5.5(3)	C(49)	0.6387(3)	-0.0960(5)	0.5918(8)	7.1(3)
C(50)	0.6121(3)	-0.1226(5)	0.6125(8)	7.9(4)	C(51)	0.5920(2)	-0.1334(5)	0.534(1)	7.5(3)
C(52)	0.5984(2)	-0.1162(4)	0.4334(8)	5.9(3)	C(53)	0.5819(2)	-0.0185(4)	-0.0190(7)	5.0(2)
C(54)	0.5747(2)	-0.0613(4)	-0.0914(8)	6.8(3)	C(55)	0.5481(3)	-0.0598(6)	-0.1439(9)	8.7(4)
C(56)	0.5277(3)	-0.0171(7)	-0.127(1)	9.1(4)	C(57)	0.5348(2)	0.0263(6)	-0.0582(9)	7.7(3)
C(58)	0.5618(2)	0.0251(4)	-0.0038(7)	5.9(3)	C(59)	0.6438(2)	-0.0137(3)	-0.0584(7)	4.6(2)
C(60)	0.6360(2)	0.0103(4)	-0.1523(7)	5.5(3)	C(61)	0.6564(3)	0.0158(4)	-0.2317(8)	6.4(3)
C(62)	0.6849(3)	-0.0030(5)	-0.2197(10)	7.5(3)	C(63)	0.6932(2)	-0.0274(4)	-0.1273(10)	7.5(3)
C(64)	0.6728(2)	-0.0330(4)	-0.0459(7)	5.7(3)	C(65)	0.8050(5)	0.2031(9)	0.460(2)	12.6(7)
C(66)	0.8139(8)	0.1823(8)	0.359(2)	15.1(10)	C(67)	0.839(1)	0.203(1)	0.353(4)	24(2)
C(68)	0.8605(7)	0.229(1)	0.387(4)	19(1)	C(69)	0.8508(2)	0.2478(8)	0.497(2)	15.4(9)
C(70)	0.8227(6)	0.2329(7)	0.521(2)	12.6(6)	C(71)	0.7763(4)	0.1902(9)	0.482(2)	18.5(8)
C(72)	0.4589(5)	0.1890(10)	0.824(2)	16.3(6)	C(73)	0.4425(4)	0.2313(8)	0.803(2)	13.9(5)
C(74)	0.4438(4)	0.2575(8)	0.707(2)	15.9(6)	C(75)	0.4623(4)	0.2372(9)	0.627(2)	16.0(6)
C(76)	0.4779(4)	0.1860(8)	0.666(1)	13.0(5)	C(77)	0.4802(4)	0.1499(8)	0.754(2)	14.0(5)
C(78)	0.4699(5)	0.147(1)	0.887(2)	20.7(8)					

$$B_{\text{eq}} = 8/3\pi(U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}aa^*bb^*\cos\gamma + 2U_{13}aa^*cc^*\cos\beta + 2U_{23}bb^*cc^*\cos\alpha)$$

**Table 2-5.** Experimental Data for the Crystallographic Analysis of  $\text{MoH}_3\{\text{Si}(\text{Ph})_2\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PhPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}\}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)$  (6)

Formula	$\text{C}_{64}\text{H}_{60}\text{P}_4\text{SiMo}$
Mw	1077.10
Crystal system	monoclinic
Space group	$\text{P}2_1/\text{n}$ (#14)
Crystal Dimensions (mm)	0.30 x 0.25 x 0.20
a (Å)	10.07(1)
b (Å)	23.07(1)
c (Å)	23.06(2)
$\beta$ (deg)	93.0(2)
V (Å <sup>3</sup> )	5351(6)
Z	4
F (000)	2240.00
$\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	4.27
Diffractometer	Rigaku AFC7R
Radiation(wavelength, Å)	Mo K $\alpha$ ( $\lambda = 0.71069$ )
Monochromater	graphite
D <sub>cal</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.337
Temp, °C	23.0
$2\theta_{\text{max}}$ (deg)	0.0
$2\theta$ Range (deg)	20 (29.9 - 30.6)
Scan rate (deg min <sup>-1</sup> )	32, 16, 8, 4
h, k, l Range	$-13 \leq h \leq 13, 0 \leq k \leq 30, 0 \leq l \leq 29$
Unique reflections	12606
Used reflections	7286
[I > 3.00 $\sigma$ (I)]	
R	0.053
Rw	0.083

Table 2-6. Atomic Coordinates and  $B_{eq}/B_{80}$  For Complex 6

Atom	X/a	Y/b	Z/c	B	Atom	X/a	Y/b	Z/c	B
Mo(1)	0.14453(4)	0.75344(2)	0.58381(2)	2.125(8)	P(1)	0.0220(1)	0.83184(7)	0.59891(6)	2.70(3)
P(2)	-0.0534(1)	0.69647(7)	0.59650(6)	2.64(3)	P(3)	0.2551(1)	0.68026(6)	0.52423(6)	2.44(2)
P(4)	0.3292(1)	0.81072(6)	0.54797(6)	2.55(3)	Si(1)	0.1636(1)	0.72504(7)	0.69038(6)	2.60(3)
C(1)	-0.1633(5)	0.8003(3)	0.6361(3)	3.4(1)	C(2)	-0.2026(6)	0.7422(3)	0.6101(3)	4.0(1)
C(3)	0.3914(6)	0.7151(3)	0.4866(3)	3.2(1)	C(4)	0.4593(5)	0.7601(2)	0.5260(10)	2.9(1)
C(5)	-0.1144(6)	0.8653(3)	0.5354(3)	3.5(1)	C(6)	-0.1455(7)	0.8328(4)	0.4861(7)	4.7(2)
C(7)	-0.2210(8)	0.8574(5)	0.4404(4)	5.4(2)	C(8)	-0.2677(10)	0.9125(5)	0.4435(4)	6.3(2)
C(9)	-0.236(1)	0.9446(5)	0.4911(5)	7.5(3)	C(10)	-0.1610(10)	0.9220(4)	0.5380(4)	5.5(2)
C(11)	0.0152(6)	0.8964(3)	0.6345(3)	3.4(1)	C(12)	-0.0725(7)	0.9192(3)	0.6810(3)	4.3(2)
C(13)	-0.0409(9)	0.9710(3)	0.7111(4)	5.7(2)	C(14)	0.0771(1)	0.9987(4)	0.7035(4)	5.8(2)
C(15)	0.166(1)	0.9776(4)	0.6659(4)	6.1(2)	C(16)	0.1354(8)	0.9243(3)	0.6368(4)	4.7(2)
C(17)	-0.1250(5)	0.6503(4)	0.5376(3)	3.5(1)	C(18)	-0.2094(8)	0.6737(4)	0.4944(4)	5.0(2)
C(19)	-0.2592(9)	0.6404(5)	0.4484(4)	6.0(2)	C(20)	-0.221(1)	0.5826(5)	0.4442(4)	6.5(3)
C(21)	-0.1406(9)	0.5583(4)	0.47869(4)	5.3(2)	C(22)	-0.0899(7)	0.5917(3)	0.5335(3)	4.4(2)
C(23)	0.1771(6)	0.6433(3)	0.4607(3)	3.1(1)	C(24)	0.0953(9)	0.6735(3)	0.4217(3)	4.7(3)
C(25)	0.0422(10)	0.6484(4)	0.3710(3)	5.7(2)	C(26)	0.074(1)	0.5920(4)	0.3586(4)	5.9(2)
C(27)	0.154(1)	0.5613(4)	0.3958(4)	5.7(2)	C(28)	0.2086(8)	0.5861(3)	0.4466(3)	4.0(1)
C(29)	0.3413(6)	0.6196(3)	0.5616(2)	3.0(1)	C(30)	0.2765(7)	0.5910(3)	0.6052(3)	3.8(1)
C(31)	0.3348(10)	0.5453(4)	0.6362(3)	5.2(2)	C(32)	0.4622(9)	0.5273(3)	0.6237(4)	5.6(2)
C(33)	0.5268(8)	0.5547(4)	0.5809(5)	6.1(2)	C(34)	0.4670(7)	0.6003(3)	0.5506(4)	4.6(2)
C(35)	0.3024(6)	0.8538(3)	0.4814(3)	3.2(1)	C(36)	0.1863(7)	0.8845(3)	0.4728(4)	4.3(2)

(continued)

Table 2-6. (continued)

C(37)	0.1572(8)	0.9183(4)	0.4239(4)	5.5(2)	C(38)	0.247(1)	0.9186(4)	0.3811(4)	5.9(2)
C(39)	0.361(1)	0.8879(5)	0.3869(46)	6.9(3)	C(40)	0.3934(9)	0.8565(4)	0.4372(4)	5.8(2)
C(41)	0.4288(6)	0.8606(3)	0.5951(3)	3.6(1)	C(42)	0.4661(7)	0.8398(4)	0.6508(4)	4.9(2)
C(43)	0.5399(9)	0.8756(5)	0.6901(4)	6.3(2)	C(44)	0.5745(8)	0.9312(5)	0.6730(5)	6.8(3)
C(45)	0.5391(10)	0.9493(4)	0.6158(6)	7.5(3)	C(46)	0.4676(8)	0.9140(4)	0.5789(6)	5.3(2)
C(47)	-0.0443(5)	0.6468(3)	0.6589(3)	3.0(1)	C(48)	0.0640(6)	0.6555(3)	0.6991(2)	3.0(1)
C(49)	0.0835(8)	0.6164(3)	0.7442(3)	4.0(1)	C(50)	-0.0003(9)	0.5697(3)	0.7501(3)	4.7(2)
C(51)	-0.1140(8)	0.5640(3)	0.7121(3)	4.6(2)	C(52)	-0.1358(7)	0.6024(3)	0.6669(3)	3.9(1)
C(53)	0.3325(6)	0.7093(3)	0.7295(3)	3.2(1)	C(54)	0.4420(7)	0.6896(4)	0.7005(3)	4.5(2)
C(55)	0.5618(8)	0.6755(5)	0.7309(4)	6.3(2)	C(56)	0.5784(8)	0.6815(5)	0.7874(5)	6.3(2)
C(57)	0.4703(9)	0.6999(5)	0.8187(4)	5.9(2)	C(58)	0.3511(8)	0.7146(4)	0.7891(4)	5.3(2)
C(59)	0.0855(6)	0.7741(3)	0.7464(2)	3.5(1)	C(60)	0.1412(8)	0.8272(3)	0.7607(3)	4.4(2)
C(61)	0.091(1)	0.8640(4)	0.8008(3)	5.6(2)	C(62)	-0.023(1)	0.8473(5)	0.8276(4)	6.5(3)
C(63)	-0.086(1)	0.7953(6)	0.8157(4)	7.1(3)	C(64)	-0.0305(7)	0.7592(4)	0.7751(3)	4.6(2)

$$B_{\text{eq}} = 8/3\pi^2(U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}aa^*bb^*\cos\psi + 2U_{13}aa^*cc^*\cos\psi + 2U_{23}bb^*cc^*\cos\alpha)$$

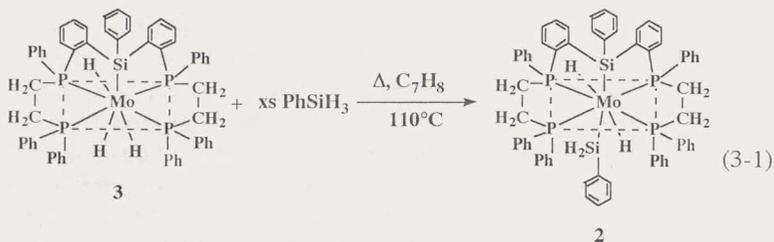
### 参考文献

- 1) a) X.-L. Luo, G. J. Kubas, J. C. Bryan, C. J. Burns and C. J. Unkefer, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 10312 (1994). b) X.-L. Lou, G. J. Kubas, C. J. Burns, J. C. Bryan and C. J. Unkefer, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 1159 (1995).
- 2) P. Meakin, L. J. Guggenber, W.G. Peet, E. L. Muetttertier and J. P. Jesson, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 1467 (1973).
- 3) E. Colomer, R. J. P. Corriu, C. Marzin and A. Vioux, *Inorg. Chem.*, **21**, 368 (1982).
- 4) B. P. S. Chauhan, R. J. Corriu, G. F. Lanneau and C. Priou, *Organometallics*, **14**, 1657 (1995).
- 5) T. Uchida, Y. Uchida, M. Hidai and T. Kodama, *Acta Crystallogr.*, Sect. B, **31**, 1197 (1975).
- 6) M. Sato, T. Tatsumi, T. Kodama, M. Hidai, T. Uchida and Y. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 4447 (1978).
- 7) T. Ito, K. Hamamoto, S. Kurishima and K. Osakada, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1645 (1990).
- 8) P. G. Jessop and R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.*, **121**, 155 (1992).
- 9) R. H. Crabtree, X.-L. Luo and D. Michos, *ChemTracts, Inorg. Chem.*, **3**, 245 (1992).
- 10) R. H. Crabtree, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **32**, 789 (1993).
- 11) H. Ogino, H. Tobita and H. Wada, Abstracts of XVII th International Conference on Organometallic Chemistry, OA9, Brisbane, July, 1996.
- 12) F. Pennela, *Inorg. Synth.*, **15**, 42 (1974).
- 13) R. A. Benkeser, H. Landeseman and D. J. Foster, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 648 (1952).

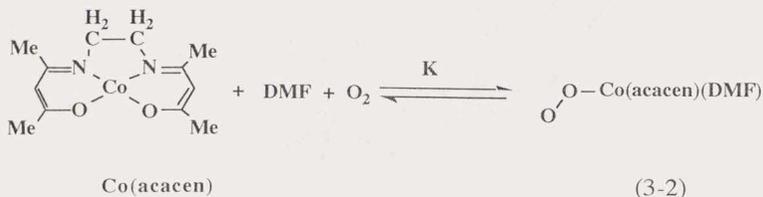
### 第三章 トリヒドリド錯体 3 と各種試薬との反応

#### 3-1. 緒論

第二部第二章で述べたトリヒドリド錯体 3 は Mo-Si 結合のみならず、支持配位子である dppe のフェニル基とケイ素の間にも結合が生じたユニークな錯体である。この新規な錯体の化学的性質にも興味を持たれることから、反応性を調べることにした。まず、錯体 3 はさらにフェニルシランと反応させたところ、錯体 2 が得られた。



次に、酸素との反応を試みた。酸素が配位した錯体は生化学的な面から興味もたれる。生体内の二酸素の配位つまり酸素化は一般的に可逆反応である。これは、生体内での呼吸作用に重要な反応であり、血液中のヘモグロビンの活性部位である鉄原子に O<sub>2</sub> が配位し、結合した O<sub>2</sub> は必要とされる場所まで血液により運ばれ、そこで放出される。二酸素が配位したいくつかの錯体がこれまでに詳しく研究されている。O<sub>2</sub> の配位型式としては、end-on 型および side-on 型が知られている。end-on 型の例を(3-1)<sup>1)</sup>に示す。これは二酸素の片方の酸素原子で金属中心に配位している場合である。



このような O<sub>2</sub> 配位のコバルト錯体では中心金属の Co(II) から O<sub>2</sub> への電子移動がおきて、Co(III) にスーパーオキシド型の O<sub>2</sub> が折れ曲がった形で結合していると考えられる。

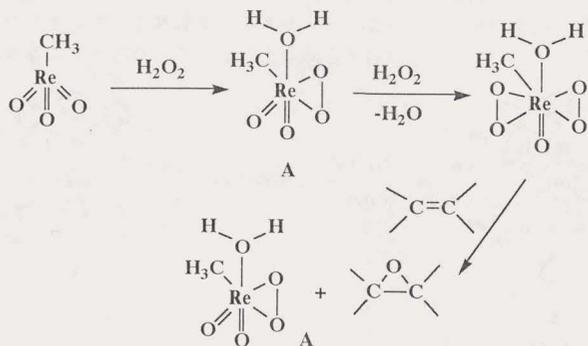
この場合に二つの Co-O の結合距離は等しくない。

平面四配位の Vaska 錯体  $[\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$  は  $\text{O}_2$  と可逆的に反応して side-on 型の二酸素錯体を与える。(3-3)<sup>1)</sup>



中心金属と配位子の性質により、二酸素が可逆的の反応をするものから不可逆的に結合するものまで、いろいろな種類の錯体が合成されている。side-on 型の配位では二つの M-O の結合距離がほぼ等しく、金属原子と二酸素とは二等辺三角形をつくっている。また、O-O の結合距離も遊離の酸素分子よりも長い。

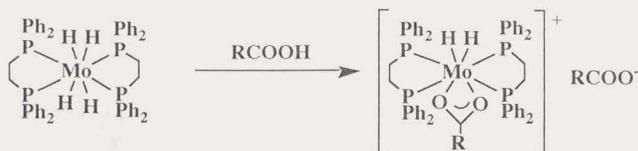
酸素が配位した錯体は有機合成の上では酸化触媒として用いられることがある。最近 Herrmann らは  $\text{CH}_3\text{ReO}_3$  が  $\text{H}_2\text{O}_2$  によるオレフィンのエポキシ化の優れた触媒となることを見出し、この反応の触媒活性種 A の構造を明らかにしている。これらは金属オキソ化合物の反応性と酸化触媒反応機構を理解するうえで興味深い。<sup>2)(3-4)</sup>



(3-4)

以上の点をふまえ、まず、前章で得られたトリヒドリド錯体 **3** と酸素の反応を行い、生成物の構造と反応性を明らかにすることを試みた。

一方、テトラヒドリドモリブデン錯体  $[\text{MoH}_4(\text{dppe})_2]$  (**1**) とカルボン酸類の反応により、2つの酸素でキレート配位したカチオン型カルボキシラト錯体が生成することを本研究室で以前に見い出している。(3-5)<sup>9)</sup>

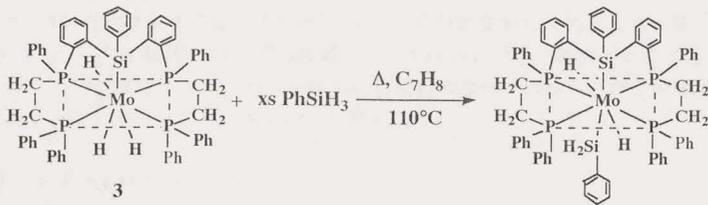


(3-5)

本章の後半では、この反応との比較という観点から、トリヒドリド錯体 **3** とカルボン酸の反応を検討した。その結果、モリブデン錯体では珍しいカルボキシラト配位子が単座配位した錯体が生成することがわかった。また、ヨードメタンとの反応も試みた。

### 3-2. $[\text{MoH}_3\{\text{Si}(\text{Ph})\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2]$ (**3**) とフェニルシランの反応

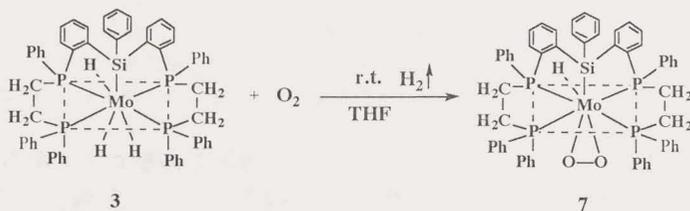
アルゴン雰囲気下でトリヒドリド錯体 **3** と過剰量 (8倍量) のフェニルシランをトルエン溶媒中  $110^\circ\text{C}$  で3時間加熱すると、黄色の錯体  $[\text{MoH}_2(\text{SiH}_2\text{Ph})\{\text{Si}(\text{Ph})\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{Ph PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2]$  (**2**) が収率73%で得られた(3-6)。この生成物は第二章で述べたようにテトラヒドリドモリブデン錯体 **1** と過剰のフェニルシランとの反応で一段階で生成するものと同じであることがスペクトルにより確認された。



**2**  
(3-6)

### 3-3. $[\text{MoH}_3\{\text{Si}(\text{Ph})\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PhPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2\}]$ (3) と酸素の反応

トリヒドリド錯体  $[\text{MoH}_3\{\text{Si}(\text{Ph})\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PhPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2\}]$  (3) の THF 溶液中にアルゴン雰囲気下で酸素を吹き込み、系を酸素雰囲気にして室温で二時間攪拌した。反応容器内の気相の GLC 分析から、水素の放出が確認され、この間に溶液の色は浅い黄緑色から緑色に変わった。反応終了後、緑色の錯体  $[\text{MoH}(\eta^2\text{-O}_2)\{\text{Si}(\text{Ph})\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PhPCH}_2\text{CH}_2\text{-PPh}_2\}_2\}]$  (7) が収率 85% で得られた。(3-7)



(3-7)

### 3-4. $[\text{MoH}(\eta^2\text{-O}_2)\{\text{Si}(\text{Ph})\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PhPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2\}]$ (7) の構造解析

錯体 7 は固体状態では空気に対して安定で、トルエン、THF、ベンゼンに溶解性があり、ヘキサン、ペンタンに難溶である。この錯体 7 の構造は、IR、NMR のスペクトル及び X 線構造解析によって解析した。

#### 1) 錯体 7 の赤外吸収スペクトル

錯体 7 の IR スペクトルでは  $1708\text{ cm}^{-1}$  に Mo-H の伸縮振動に帰属される中強度の吸収が観測された。 $\eta^2\text{-O}_2$  錯体の O-O 伸縮振動は通常  $850\text{ cm}^{-1}$  付近に観測されることが報告されているが、錯体 7 においては、 $906\text{ cm}^{-1}$  に原料の錯体には見られない中強度の吸収が存在することから、これが  $\nu(\text{O-O})$  と考えられる。

#### 2) 錯体 7 の NMR スペクトル

錯体 7 の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを室温下ベンゼン- $d_6$  を溶媒として測定した。0.1 ppm にモリブデンに配位したヒドリドのシグナルが triplet of triplets で現われた ( $J_{\text{H-P}}$  はそれぞれ 40.3 Hz および 15.9 Hz)。このことは錯体 7 のなかに互いに等価な二つのリン原子が二組存在することを示唆している。1.6~2.8 ppm に観測されている二つのブロードなシグナルは dppe のメチレンのプロトンに帰属した。また、6.6~8.9 ppm に現われた多重

線のシグナルは、一および二置換のフェニル基に帰属された。

錯体 7 の<sup>13</sup>C-NMRスペクトルでは、dppe のメチレンの二つの非等価な炭素に帰属される二つのブロードなシングレットが 29~30 ppm と 31~32 ppm に観測され、キレート配位子の構造は類似の骨格を有する錯体 2 および錯体 3 の場合と同じであると考えられる。127 ppm~137 ppm にはケイ素に結合したフェニル基や、dppe の一および二置換ベンゼンの炭素のものと見られる多重線が観測された。錯体 2 及び錯体 3 の結果から類推して、この中の、136.92、134.95、134.86 ppm のシグナルはケイ素に結合した炭素に、134.82 と 134.66 ppm のシグナルはリンに結合した炭素に帰属した。

錯体 7 の THF-d<sub>8</sub> 中における<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR を室温で測定した。外部標準の 80% リン酸に対して、105.33 ppm (br-d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 60.7 Hz) および 76.58 ppm (br-d, <sup>2</sup>J<sub>P-P</sub> = 57 Hz) に二種類のピークが現れた。これも先の<sup>1</sup>H-NMR の結果と一致している。すなわち、オルト位の炭素がケイ素に結合したフェニル基をもつリン原子ともとの dppe と類似のフェニル基を持つリン原子の二種類が存在することを示している。

### 3) 錯体 7 の X線構造解析

錯体 7 を THF とヘキサンの混合溶媒から再結晶したところ、X線構造解析が可能な板状の緑色の結晶が得られた。X線構造解析の結果を Table 3-1 と Figure 3-1 に示した。

Table 3-1. Representative Interatomic Distances (Å) and Angles (Deg) for 7

Distances		Distances	
Mo(1)-P(1)	2.434(5)	Mo(1)-P(2)	2.495(5)
Mo(1)-P(3)	2.422(5)	Mo(1)-P(4)	2.497(5)
Mo(1)-Si(1)	2.554(5)	Si(1)-C(1)	1.93(2)
Si(1)-C(8)	1.91(2)	Si(1)-C(34)	1.85(2)
O(1)-O(2)	1.41(3)		
Angles		Angles	
P(1)-Mo(1)-P(2)	80.9(2)	P(2)-Mo(1)-P(4)	102.6(2)
P(1)-Mo(1)-P(3)	99.2(2)	P(3)-Mo(1)-P(4)	80.0(2)
O(1)-Mo(1)-O(2)	38.9(7)	Mo(1)-Si(1)-C(1)	124.2(5)
O(1)-Mo(1)-Si(1)	144.9(5)	O(1)-Mo(1)-P(2)	74.2(5)
O(2)-Mo(1)-P(1)	83.9(5)		

モリブデンとケイ素の間には結合が存在し、錯体 2 において形成されたダブルキレー

ト構造はそのまま保持されている。モリブデン-ケイ素の結合距離は 2.554 Å であり錯体 2 で同じ環境にあるケイ素-モリブデンの結合距離の 2.559 Å とほぼ同じ値である。ケイ素と炭素の結合距離はそれぞれ 1.93、1.91、1.85 Å であり、いずれも単結合であることが分かった。

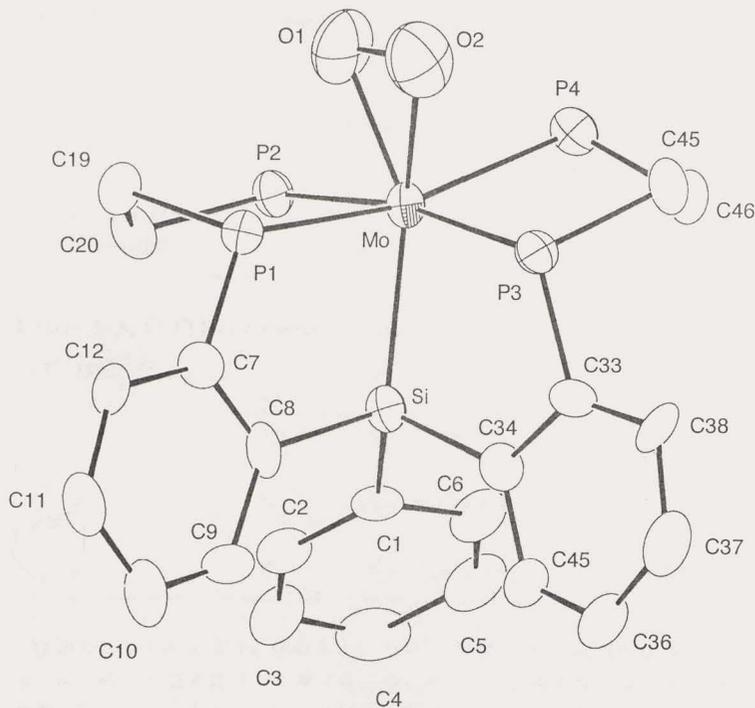


Figure 3-1. ORTEP drawing of Complex 7

また、モリブデンとリンとの結合距離はそれぞれ 2.434 Å、2.495 Å、2.422 Å、2.497 Å であるが、これらはすでに報告されている関連錯体、*trans*-[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dppe)<sub>2</sub>] [2.454(1) Å]、<sup>5)</sup>[Mo(CO)(dppe)<sub>2</sub>] [2.452(2) Å]、<sup>6)</sup>*trans*-[Mo(CO)(N<sub>2</sub>)(dppe)<sub>2</sub>] [2.448(4) Å]<sup>6)</sup> および前章に述べた錯体 2、錯体 6 の Mo-P の結合距離とほぼ同様の値である。

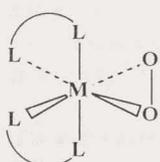
また、二酸素が side-on で配位しており、酸素-酸素の結合距離は 1.41 Å であって、遊離の酸素分子より 0.2 Å 長く単結合であることが分かった。

一般に酸素-酸素結合の様式にはカチオン性の酸素、酸素分子、スーパーオキシドおよびペルオキシドがあり、これらはそれぞれ Table 3-2 に示したような O-O 結合距離をもつ。またペルオキシ型と考えられる単核二酸素錯体の O-O 結合距離は Table 3-3 に示した。

Table 3-2. Inorganic Compounds of Dioxygen<sup>7)</sup>

	Example of compd	O-O Å	Bond energy kcal/mol
O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	O <sub>2</sub> PtF	1.12	
O <sub>2</sub>		1.21	118
O <sub>2</sub> <sup>-</sup> (superoxide)	KO <sub>2</sub>	1.28	
O <sub>2</sub> <sup>2-</sup> (peroxide)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.49	35

Table 3-3. O-O Bond Lengths of the Known Mononuclear Dioxygen Complexes

	M	L-L	O-O, Å	Ref
	Rh	Ph <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub>	1.418	8
	Ir	Ph <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub>	1.625	9
	Co	Ph <sub>2</sub> PCH=CHPPh <sub>2</sub>	1.420	10

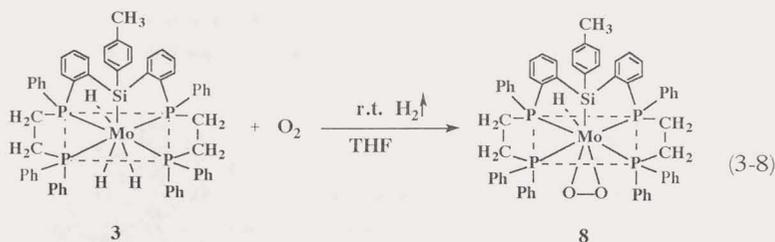
既知のペルオキシ型 O<sub>2</sub> 錯体も (Ir を除いて) 錯体 7 と同様の結合距離を持っている。Ir の錯体の場合には Ir の電子密度が大きいため、逆供与が強くなり、M-O の結合距離が短くなるとともに、O-O の結合距離が長くなっている。

酸素とモリブデンの結合距離はそれぞれ 2.12 Å および 2.13 Å である。今までに報告されている Mo(VI) のペルオキシ型錯体、[MoO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(proline)(H<sub>2</sub>O)] [1.923(2) ~ 1.974(2) Å], <sup>11)</sup> [MoO(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(alanine)(H<sub>2</sub>O)] [1.908(2) ~ 1.964(2) Å]<sup>11)</sup> 等の Mo-O の結合距離よりやや長い値である。

以上の X 線構造解析の結果、錯体 7 は二酸素が side-on で配位した構造であることが分かった。錯体 7 のように Mo(IV) の中心金属にペルオキシ型の O<sub>2</sub> が side-on 配位した錯体が単離された例はこれまでにない。

### 3-5. $[\text{MoH}_3\{\text{Si}(p\text{-tolyl})\}\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PhPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2]$ (4) と酸素の反応

トリヒドリド錯体 4 の THF 溶液中にアルゴン雰囲気下で酸素を吹き込み、室温で二時間攪拌した。溶液の色は浅い黄緑色から緑色に変わった。反応終了後緑色の錯体  $[\text{MoH}(\eta^2\text{-O}_2)\{\text{Si}(p\text{-Tolyl})\}\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PhPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2]$  (8) が収率 83% で得られた。(3-8)



#### 錯体 8 の赤外吸収スペクトル

錯体 8 の IR スペクトル (KBr, disk) では、 $1735\text{ cm}^{-1}$  に中強度の吸収が観測され、Mo-H の伸縮振動に帰属された。錯体 7 と類似し、錯体 8 においても、 $906\text{ cm}^{-1}$  に原料の錯体には見られないピークが存在し、これが  $\nu(\text{O-O})$  と考えられる。

#### 錯体 8 の NMR スペクトル

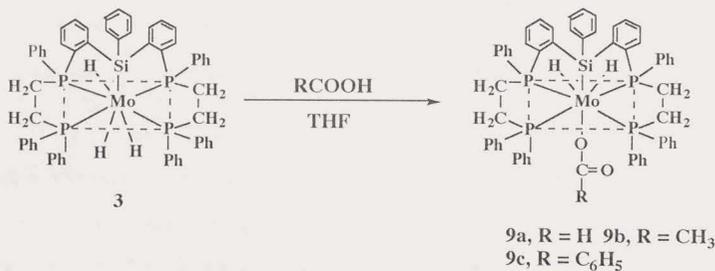
錯体 8 の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを室温下ベンゼン- $d_6$  を溶媒として測定した。0.1 ppm にモリブデンに配位したヒドリドのシグナルが triplet of triplets で現われ、( $J_{\text{H-P}}$  はそれぞれ 43.3 Hz および 17.7 Hz) 錯体 7 と類似したスペクトルが得られた。錯体 7 と同様、錯体 8 にも互いに等価な二つのリン原子が二組存在することを示唆している。1.8~2.9 ppm に観測されている二つのブロードなシグナルは dpppe のメチレンのプロトンに帰属した。2.2 ppm のシグレットはトリル基のメチル基に帰属された。6.3~8.9 ppm に現われた多重線のシグナルは、一および二置換のフェニル基に帰属された。

### 3-6. $[\text{MoH}_3\{\text{Si}(\text{Ph})\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PhPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2\}]$ (3) とカルボン酸との

#### 反応

アルゴン雰囲気下でトリヒドリド錯体  $[\text{MoH}_3\{\text{Si}(\text{Ph})\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PhPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2]$  (3) と二当量のギ酸を THF 溶液中室温で二時間攪拌したところ、水素の発生を伴い、溶液の色が黄色から浅い緑茶色に変わった。この溶液から浅い緑茶色の錯体

$[\text{MoH}_2(\text{OCOR}-\text{O})\{\text{Si}(\text{Ph})\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PhPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2]$  (9a) が収率 73% で得られた。同じようにトリヒドリド錯体 3 と酢酸および安息香酸をそれぞれ反応させたところ、相当するカルボキシラト錯体 9b および 9c がそれぞれ 90% および 87% の収率で得られた。(3-9)



(3-9)

### 3-7. $[\text{MoH}_2(\text{OCOR}-\text{O})\{\text{Si}(\text{Ph})\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PhPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2]$ (9) のキャラクタリゼーション

錯体 9 は IR、 $^1\text{H}$ -NMR、 $^{13}\text{C}$ -NMR、 $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR スペクトルにより、同定した。それらのスペクトルデータを Table 3-4 から Table 3-6 に示す。また、X線構造解析結果からその構造を明らかにした。

#### 1) 錯体 9 の赤外吸収スペクトル

Table 3-4. IR Spectral Data for Complex (9) (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ )

Complex	$\nu_{\text{Mo-H}}$	$\nu_{(\text{OCO})\text{asym}}$	$\nu_{(\text{OCO})\text{sym}}$	$\nu_{(\text{formyl CH})}$
9a (R = H)	1816	1618	1325	2792
9b (R = $\text{CH}_3$ )	1817	1617	1368	
9c (R = $\text{C}_6\text{H}_5$ )	1819	1609	1360	

9 の IR スペクトルでは、1816~1819  $\text{cm}^{-1}$  に Mo-H の伸縮振動にもとづく吸収が観測され、さらに1609~1618  $\text{cm}^{-1}$  および 1325~1368  $\text{cm}^{-1}$  に OCO の対称伸縮振動及び逆対称伸縮振動にもとづく吸収が観測された。対称伸縮振動の吸収と逆対称伸縮振動の吸収との差は210~270  $\text{cm}^{-1}$  の範囲であった。既に報告されているカルボキシラト錯体の IR 吸収スペクトル (Table 3-5)<sup>12)</sup> と比較して、錯体 9 におけるカルボキシラト配位子は1つの酸素原子のみで金属に結合した単座配位様式であることが推測される。

Table 3-5. Reported Wave Numbers of  $\nu_{(\text{OCO})}$ 's for the Unidentate and Bidentate Carboxylato Ligands

	$\nu_{(\text{OCO})\text{asym}}/\text{cm}^{-1}$	$\nu_{(\text{OCO})\text{sym}}/\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu/\text{cm}^{-1}$
Unidentate	1650~1580	1390~1310	270~210
Bidentate	1540~1490	1470~1400	120~40

$$\Delta\nu = \nu_{(\text{OCO})\text{asym}} - \nu_{(\text{OCO})\text{sym}}$$

## 2) 錯体 9 の NMR スペクトル

### (a) 錯体 9 の $^1\text{H-NMR}$ スペクトル

Table 3-6.  $^1\text{H-NMR}$  Spectral Data for Complexes (9)

Complex	$\delta(\text{Mo-H})/(\text{ppm})$	$\delta/(\text{ppm})$
9a (R = H)	-8.01(tt, 43.3 Hz, 17.2 Hz)	1.89~3.03(br) ( $\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}$ ), 6.06~8.85(m) (PPh, SiPh)
9b (R = $\text{CH}_3$ )	-7.96(tt, 43.3 Hz, 17.2 Hz)	1.23(s)(Me), 1.96~ 3.02(br) ( $\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}$ ), 6.06~8.86(m) (PPh, SiPh)
9c (R = $\text{C}_6\text{H}_5$ )	-7.92(tt, 43.3 Hz, 17.2 Hz)	1.89~3.03(br) ( $\text{PC}_2\text{H}_4\text{P}$ ), 6.06~8.85(m) (PPh, SiPh, PhCOO)

$^1\text{H-NMR}$  スペクトルでは -7.9~ -8.0 ppm にモリブデンに配位したヒドリドに帰属されるシグナルが triplet of triplets として観測された。二組の非等価なリン原子とのカップリングによって分裂したものと思われる。また、9a のホルミルプロトンのシグナルはフェ

ニル基のものと重なったために、観測できなかった。

トルエン- $d_6$ の溶液における**9b**の温度変化の $^1\text{H-NMR}$ を測定した。Mo-H領域についてその結果を Figure 3-2 に示した。室温より高い温度領域では、単一の triplet of triplets として観測された。これは室温以上ではモリブデンに配位した二つのヒドリド配位子が NMR タイムスケールより速く交換し、見かけ上等価になって観測されたものと考えられる。また、低温の  $-80^\circ\text{C}$  になると二つのブロードなシグナルに分かれた。低温では二つのヒドリド配位子がそれぞれ別々に観測されたものと考えられる。

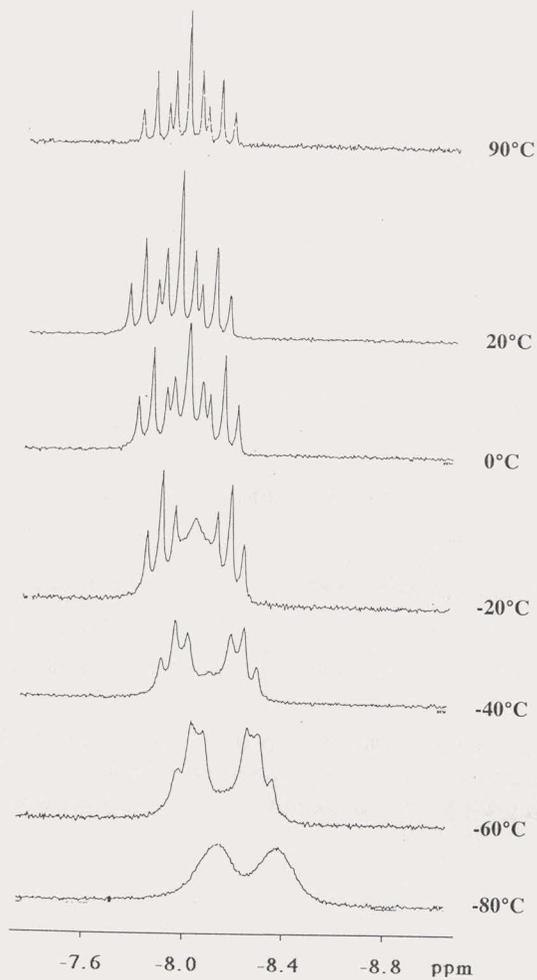


Figure 3-2 Dynamic  $^1\text{H-NMR}$  for **9b**

(b) 錯体 9 の  $^{13}\text{C}$ -NMR スペクトル

THF- $d_8$  中において錯体 9a の  $^{13}\text{C}$ -NMR を測定した。類似の骨格を有する錯体 2 及び錯体 3 と同じように dppe のエチレンの二つの非等価な炭素に帰属される二つのブロードなシングレットが 29~30、31~32 ppm に観測された。127.6~134.9 ppm にはケイ素に結合したフェニル基や、dppe の一および二置換ベンゼンの炭素のものと思われる多重線が観測された。錯体 2 の場合と同じように考えて、この中の、134.9、133.6、133.4 ppm のシグナルはケイ素に結合した炭素に、132.3 と 132.2 ppm のシグナルはリンに結合した炭素に帰属した。また、カルボキシル基の炭素が 181 ppm にシングレットとして観測された。

錯体 9b および 9c についても類似のスペクトルが得られた。錯体 9b においてはアセタト配位子のメチル基に帰属されるシグナルが 25.2 ppm に観測された。

(c) 錯体 9 の  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR スペクトル

錯体 9a~9c の THF- $d_8$  中における  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR をそれぞれ測定した (外部標準はトリフェニルホスフィン)。その結果を Table 3-7 に示す。

Table 3-7.  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spectral Data of Complex (9)

Complex	$\delta$ /(ppm)	$\delta$ /(ppm)
9a (R=H)	87.59 ( br-d. $J_{\text{P,P}}=122.1$ Hz)	58.46 ( br-d. $J_{\text{P,P}}=122.1$ Hz)
9b (R=CH <sub>3</sub> )	87.71 ( br-d. $J_{\text{P,P}}=122.1$ Hz)	59.13 ( br-d. $J_{\text{P,P}}=122.1$ Hz)
9c (R=C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	86.95 ( br-d. $J_{\text{P,P}}=122.1$ Hz)	58.45 ( br-d. $J_{\text{P,P}}=119$ Hz)

室温では 87 ppm 付近と 58 ppm 付近に二種類のピークが現れ、錯体 2 や錯体 3 の場合と同じように、オルト位の炭素がケイ素に結合したフェニル基を持つリン原子と、もとの dppe と類似のフェニル基をもつリン原子の二種類が存在していると考えられる。

### 3) 錯体 9b の X 線構造解析

錯体 9b を THF とヘキサンの混合溶液から再結晶すると、X線構造解析が可能な板状の茶色の結晶が得られた。X線構造解析の結果を Table 3-8 と Figure 3-3 に示した。

Table 3-8. Representative Interatomic Distances (Å) and Angles (Deg) for 9b

Distances		Distances	
Mo(1)-P(1)	2.485(2)	Mo(1)-P(2)	2.507(2)
Mo(1)-P(3)	2.496(2)	Mo(1)-P(4)	2.466(2)
Mo(1)-Si(1)	2.515(2)	Si(1)-C(46)	1.911(7)
Si(1)-C(47)	1.887(7)	Si(1)-C(53)	1.869(8)
Mo(1)-O(1)	2.174(5)	Mo(1)-H(1)	1.59(6)
Mo(1)-H(2)	1.71(6)		
Angles		Angles	
P(1)-Mo(1)-P(2)	80.31(6)	P(2)-Mo(1)-P(3)	96.32(6)
P(3)-Mo(1)-P(4)	80.16(2)	P(1)-Mo(1)-P(4)	101.77(2)
Si(1)-Mo(1)-O(1)	143.7(1)	Mo(1)-Si(1)-C(47)	113.2(2)

モリブデンとケイ素の間には、結合が存在し、錯体 2 において形成された配位子のダブルキレート構造がそのまま保持されていることが確かめられた。モリブデン-ケイ素の結合距離は 2.515 Å であり、錯体 2 の同じ環境にあるケイ素-モリブデンの結合距離の 2.559 Å より少し短い。ケイ素と炭素の結合距離はそれぞれ 1.911、1.887、1.869 Å であり、いずれも単結合であることが分かった。

モリブデンとリンの結合距離はそれぞれ 2.485 Å、2.507 Å、2.496 Å、2.446 Å であるが、これらはすでに報告されている関連錯体、*trans*-[Mo(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(dppe)<sub>2</sub>] (2.454(1) Å)、<sup>5)</sup> [Mo(CO)(dppe)<sub>2</sub>] (2.452(2) Å)、<sup>6)</sup> *trans*-[Mo(CO)(N<sub>2</sub>)(dppe)<sub>2</sub>] (2.448(4) Å)<sup>6)</sup> および錯体 2、6、7 の Mo-P の結合距離とはほぼ同様の値である。

また、カルボキシラト配位子は IR スペクトルから予想されたように単座で配位しており、モリブデン-酸素の結合距離は 2.174 Å であって、単結合であることが分かった。二つのヒドリド配位子は dppe の四つのリンによる平面の上側でケイ素と同じ側に配置していることが明らかとなった。

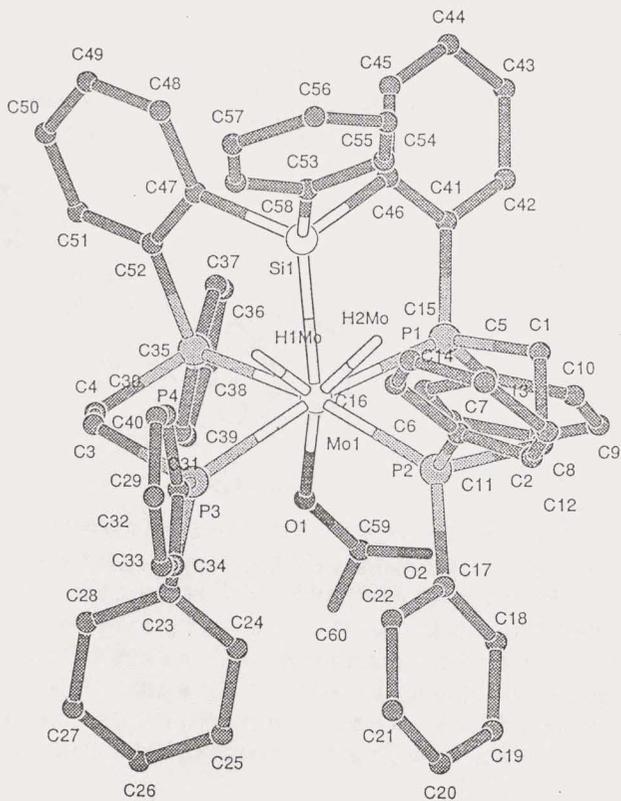
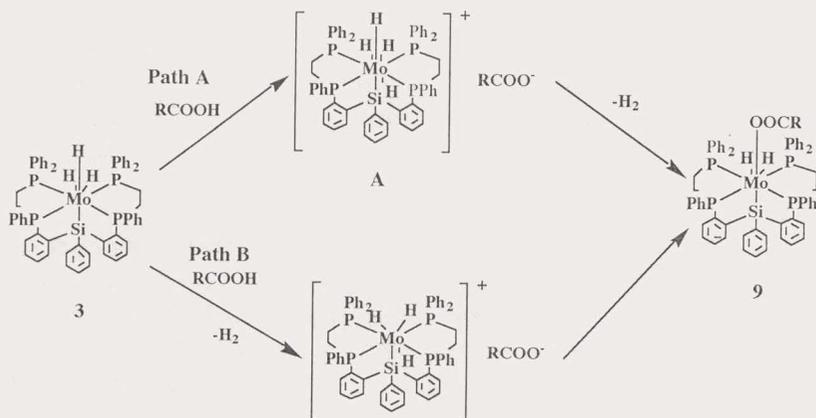


Figure 3-2. Molecular Structure of Complex 9b

### 3-8. 錯体 9 の生成の推定機構

錯体 9 の生成の推定機構について、以前に伊藤らが報告した錯体 1 とカルボン酸との反応によるカチオン性のカルボキシラト錯体の生成機構<sup>3)</sup>を参考にして以下のように考察した。(Scheme 1)

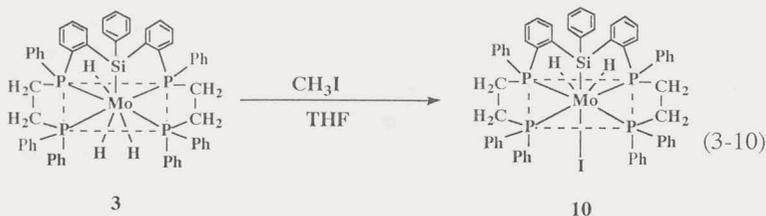


Scheme 1

まず、錯体 3 がカルボン酸によってプロトン化され、テトラヒドリドモリブデンのカチオン中間体 A を生成し、これから水素分子が還元的脱離して、配位不飽和になったところに、外圏のアニオンが内圏に入り、単座配位のカルボキシラト錯体 7 を生じる (Path A)。もう一つの可能性としては、カルボン酸の H<sup>+</sup> が最初にヒドリド配位子を求電子攻撃して、水素分子を放出するとともに配位不飽和な中間体を生成し、これにカルボキシレート配位子が攻撃して錯体 8 を生成する過程である (Path B)。いずれの場合もダブルキレート骨格がテトラヒドリド錯体の場合とは異なり、カルボキシラト配位子が単座からより安定な二座配位に変わるのを妨げているものと考えられる。

### 3-9. 錯体 3 とヨードメタンとの反応

真空下でトリヒドリド錯体 3 と二当量のヨードメタンを THF 溶液中室温で二時間攪拌したところ、メタン 72% の発生を伴い、溶液の色が黄緑色から茶色に変わった。この溶液から茶色の錯体  $[\text{MoH}_2(\text{I})\{\{\text{SiPh}\}\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PhPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2}]$  (10) が収率 81% で得られた。(3-10)



#### 1) 錯体 10 の赤外吸収スペクトル

錯体 10 の IR スペクトル (KBr, disk) では、 $1732\text{ cm}^{-1}$  に Mo-H の伸縮振動に帰属される中強度の吸収が観測された。錯体の Mo-I の伸縮振動は通常  $200\sim 300\text{ cm}^{-1}$  付近に観測されることが報告されているが、<sup>4)</sup> この領域をカバーする装置がなかったために、その確認はできなかった。

#### 2) 錯体 10 の NMR スペクトル

錯体 10 の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトルを室温下ベンゼン- $d_6$  を溶媒として測定した。-9.3 ppm にモリブデンに配位したヒドリドのシグナルが triplet of triplets で現われた ( $J_{\text{H-P}}$  はそれぞれ 43.3 Hz および 17.7 Hz)。このことは錯体 9b の  $^1\text{H-NMR}$  スペクトル [-7.96 ppm (tt, 43.3 Hz, 17.2 Hz MoH)] と比べてカップリン定数がほとんど変わらないが、若干高磁場にシフトしている。錯体 10 も錯体 9b と同じように互いに等価な二つのリン原子が二組存在することが示唆される。2.0~3.6 ppm に観測されている二つのブロードなシグナルは dppe の二つメチレンのプロトンに帰属した。また、6.6~9.6 ppm に現われた多重線のシグナルは、一および二置換のフェニル基に帰属された。

錯体 10 の、THF- $d_8$  中における  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR を室温で測定した。外部標準のトリフェニルホスフィンに対して、80.9 ppm (br-d,  $^2J_{\text{P-P}} = 107.4\text{ Hz}$ ) および 47.2 ppm (br-d,  $^2J_{\text{P-P}} = 107.4\text{ Hz}$ ) に二種類のピークが現れた。これは前述の錯体 9b の  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR スペクトル [87.71 ppm (br-d,  $^2J_{\text{P-P}} = 122.1\text{ Hz}$ ); 59.13 ppm (br-d,  $^2J_{\text{P-P}} = 122.1\text{ Hz}$ )] と類似している。従ってこの場合にも  $^1\text{HNMR}$  の結果から推定されたようにオルト位の炭素がケイ素に結合したフェニル基をもつリン原子ともとの dppe のと類似のフェニル基をもつリン原子の二種類の存在が示唆される。すなわち、錯体 10 においても錯体 9b と類似した骨格を持っていることが分かる。また、錯体 9b の構造解析結果から類推してヨウ素原子については dppe 配位子の四つのリン原子によって形成される平面に対してケイ素

原子と逆側に配置していることが推定される。

### 3-10. 実験

#### 1. 実験の操作

全ての実験操作は真空下あるいはアルゴン、窒素等の不活性ガス雰囲気下でシュレンクフラスコ、あるいはシュバンツハンと呼ばれる三方コックの付いた二口及三口フラスコを用いて行った。溶媒は、通常の方法で乾燥後、アルゴンまたは窒素下で蒸留、保存したものをを用いた。また必要であれば、錯体と揮発性反応試薬及溶媒の混合は真空下で trap to trap 法によって行った。さらに、反応終了後、反応溶液からの溶液部分の回収も trap to trap 法によって行った。

#### 2. 分析

錯体の機器分析の為の試料の調製は全てアルゴン雰囲気下、または真空下で行った。元素分析は、東京工業大学資源化学研究所元素分析室の田中正子博士に依頼した。X線結晶構造解析は東工大資源研の小坂田耕太郎助教授に依頼した。融点の測定はアルゴン雰囲気下で YAZAWA Micro Melting Point BY-2 を用いて行った。

用いた分析機器を以下に示す。

赤外吸収スペクトル

PERKIN ELMER-1600 FTIR

NMRスペクトル

日本電子JNM-EX-270

元素分析

柳本製作所ヤナコMT-5

ガスクロマトグラフィー (GLC)

島津製

GC-3BT

キャリヤガスHe

カラム

molecular sieve 5 A 3Φ x 3m

#### 3. 合成

##### 1) trihydrido{bis[2-(1,4,4-triphenyl-1,4-diphosphabutyl-κP,P')phenyl]-phenylsilyl}molybdenum(IV) (3) の合成

第二章で述べた方法で合成した。

##### 2) dihydrido{bis[2-(1,4,4-triphenyl-1,4-diphosphabutyl-κP,P')phenyl]-phenylsilyl}(phenylsilyl)molybdenum(IV) [MoH<sub>2</sub>(SiH<sub>2</sub>Ph){Si(Ph){C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>}PhPCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>}<sub>2</sub>]} (2) の合成

錯体 3 (0.230 g, 2.30×10<sup>-4</sup> mol) に PhSiH<sub>3</sub> (171 ml, 1.38×10<sup>-3</sup> mol) とトルエン 25 ml を加え、アルゴン雰囲気下、110℃ で 3 時間還流すると、褐色均一溶液になった。減圧下で溶液の量が半分になるまで濃縮し、ヘキサン 20 ml を加えて冷蔵庫に一晩置くと、黄色板状結晶として錯体 2 が 0.216 g (1.68×10<sup>-4</sup> mol) 得られた。収率 73%。

3) hydrido( $\eta^2$ -peroxo){bis[2-(1,4,4-triphenyl-1,4-diphosphabutyl- $\kappa P, P'$ )-phenyl]phenylsilyl}molybdenum(IV) [MoH( $\eta^2$ -O<sub>2</sub>){Si(Ph){( $C_6H_4$ )PhPCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>}}] (7) の合成

錯体 3 (0.217 g,  $2.17 \times 10^{-4}$  mol) に trap to trap で THF 22 ml を加えて、風船を使い酸素を反応容器に導入した。溶液は浅い黄緑色から緑色になった。室温で 2 時間攪拌した。このとき、水素の生成は GLC によって検出された。減圧下で溶媒を留去し、残渣をヘキサンで洗浄し、さらに THF/hexane 系で再結晶し、緑色板状結晶(7)を 0.213 g ( $1.84 \times 10^{-4}$  mol) 得た。収率 87%。融点:198~199°C。

元素分析: Calcd. for C<sub>66</sub>H<sub>68</sub>O<sub>4</sub>P<sub>4</sub>MoSi (7+2THF): C, 67.24%; H, 5.16%.

Found: C, 67.57%; H, 5.84%.

4) hydrido( $\eta^2$ -peroxo){bis[2-(1,4,4-triphenyl-1,4-diphosphabutyl- $\kappa P, P'$ )-phenyl](*p*-tolyl)silyl}molybdenum(IV) [MoH( $\eta^2$ -O<sub>2</sub>){Si(*p*-tolyl){( $C_6H_4$ )PhPCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>}}] (8) の合成

錯体 4 (0.160 g,  $1.58 \times 10^{-4}$  mol) を THF 20 ml に溶解し、攪拌しながら先と同様に酸素下で反応させた。溶液は浅い黄緑色から緑色になった。室温で 2 時間攪拌した後、減圧下で溶媒を留去した。残渣をヘキサンで洗浄し、さらに THF/hexane 系で再結晶し、緑色の結晶(8)を 0.154 g ( $1.31 \times 10^{-4}$  mol) 得た。収率 83%。

### 5) 錯体9の合成

a) dihydrido(acetato- $\kappa O$ ){bis[2-(1,4,4-triphenyl-1,4-diphosphabutyl- $\kappa P, P'$ )-phenyl]phenylsilyl}molybdenum(IV) [MoH<sub>2</sub>(OCO $\overline{H-O}$ ){Si(Ph){( $C_6H_4$ )PhPCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>}}] (9a) の合成: 0.163 g ( $1.62 \times 10^{-4}$  mol) の錯体 3 を 20 ml の THF に溶解し、過剰量のギ酸 24 ml ( $3.25 \times 10^{-4}$  mol) を加えて、室温で 3 時間攪拌した後減圧下で溶媒を留去し、残渣をエーテルおよびヘキサンで洗浄した。THF およびヘキサンの混合溶液で再沈殿し、真空乾燥して、黄色の粉末 0.121 g を得た。収率 73%。

b) dihydrido(formato- $\kappa O$ ){bis[2-(1,4,4-triphenyl-1,4-diphosphabutyl- $\kappa P, P'$ )-phenyl]phenylsilyl}molybdenum(IV) [MoH<sub>2</sub>(OCOCH<sub>3</sub>-O){Si(Ph){( $C_6H_4$ )PhPCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>}}] (9b) の合成: 0.268 g ( $2.68 \times 10^{-4}$  mol) の錯体 3 を THF に溶解し、酢酸 (31 ml,  $5.36 \times 10^{-4}$  mol) を加えて、室温で 3 時間攪拌した後、減圧下で溶液を留去した。残渣をエーテルおよびヘキサンで洗浄し、THF およびヘキサンの混合溶液で再沈殿し、真空乾燥して、黄色の粉末 0.255 g を得た。収率 90%。

c) dihydrido(benzoato- $\kappa O$ ) $\{$ bis[2-(1,4,4-triphenyl-1,4-diphosphabutyl- $\kappa P, P'$ )phenyl]phenylsilyl $\}$ molybdenum(IV)  $[\text{MoH}_2(\text{OCOPh-O})\{\overline{\text{Si(Ph)}\{\text{C}_6\text{H}_4\}}\text{-PhPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2]$  (9c) の合成: 0.234 g ( $2.34 \times 10^{-4}$  mol) の錯体 **3** を 25 ml の THF に溶解し、安息香酸 (57 mg,  $4.68 \times 10^{-4}$  mol) を加えて、室温で 3 時間攪拌した。減圧下で溶液を留去した後残渣をエーテルおよびヘキサンで洗浄し、THF およびヘキサンの混合溶液で再沈殿し、真空乾燥して、黄色の粉末 0.228 g を得た。収率 87%。

6) dihydrido(iodo) $\{$ bis[2-(1,4,4-triphenyl-1,4-diphosphabutyl- $\kappa P, P'$ )phenyl]phenylsilyl $\}$ molybdenum(IV)  $[\text{MoH}_2\text{I}\{\overline{\text{Si(Ph)}\{\text{C}_6\text{H}_4\}}\text{PhPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2]$  (10) の合成

真空下で錯体 **3** (0.0133 g,  $1.33 \times 10^{-4}$  mol) に trap to trap の方法でヨードメタン (8.3  $\mu\text{l}$ ,  $1.33 \times 10^{-4}$  mol) と THF 15 ml を加えて、室温下で二時間攪拌した。この時気相中から 72% のメタンを GLC によって検出した。溶液は浅い黄緑色から茶色になった。減圧下で溶媒を留去し、残渣をヘキサンで洗浄し、さらに THF/hexane 系で再沈殿し、茶色の粉末 (**10**) を 0.121 g ( $1.08 \times 10^{-4}$  mol) 得た。収率 81%。

## 7) X線結晶構造解析

1.  $[\text{MoH}(\eta^2\text{-O}_2)\{\text{Si}(\text{Ph})\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PhPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2]$  (7) をトルエン/ヘキサン系から再結晶し、緑色板状単結晶を得た。この結晶についてX線構造解析を行った。

強度測定は、結晶を空气中でガラスファイバーにのせ、Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.71069$ ) を用いて理学電機製 AFC5R 形四軸 X線回析計を使用して行った。結晶系と空間格子の決定は  $2\theta$  の値が  $20^\circ < 2\theta < 25^\circ$  の 20 点の反射データを基に決定した。(Table 3-9)

解析は、teXsan 結晶構造解析ソフトを用いた。水素原子以外の原子については非等方性の温度因子の決定までを行った。水素原子は計算により決定し精密化は行わなかった。各原子の座標を Table 3-10 に示す。

2.  $[\text{MoH}_2(\text{OCOCH}_3\text{-O})\{\text{Si}(\text{Ph})\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PhPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2]$  (9b) を THF/ヘキサン系から再結晶を行うことによって褐色板状単結晶が得られた。この結晶について X線構造解析を行った。

強度測定は、結晶を空气中でガラスファイバーにのせ、Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.71070$ ) を用いて、理学電機製 RAXIS-II 形 imaging plate X線回析計を使用した。(Table 3-11)

解析は、teXsan 結晶構造解析ソフトを用いて行った。モリブデンに結合した水素原子は D 合成によって決定した。その以外の水素原子については計算によって決定した。各原子の座標を Table 3-12 に示す。

**Table 3-9** Experimental Data for the Crystallographic Analysis of  
 $[\text{MoH}(\eta^2\text{-O}_2)\{\text{Si}(\text{Ph})\{\text{C}_6\text{H}_4\}\text{PhPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2] \cdot 2\text{THF}$  (7)

Formula	$\text{C}_{66}\text{H}_{67}\text{O}_4\text{P}_4\text{SiMo}$
Mw	1172.17
Crystal system	monoclinic
Space group	$\text{Cc}$ (#9)
a (Å)	26.760(4)
b (Å)	12.108(4)
c (Å)	19.926(7)
$\beta$ (deg)	116.03(2)
V (Å <sup>3</sup> )	5801(2)
Z	4
F (000)	2444.00
$\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	4.05
Diffractometer	Rigaku AFC5R
Radiation(wavelength, Å)	$\text{Mo K}\alpha$ ( $\lambda = 0.71069$ )
Monochromator	graphite
$D_{\text{cal}}$ (g cm <sup>-3</sup> )	1.342
Temp, °C	23.0
$2\theta_{\text{max}}$ (deg)	50.0
$2\theta$ Range (deg)	20 - 25
Scan rate (deg min <sup>-1</sup> )	16.0
h, k, l Range	$0 \leq h \leq 25, 0 \leq k \leq 20, -23 \leq l \leq 20$
Unique reflections	4927
Used reflections	5049
[I > 3.00 $\sigma$ (I)]	
R	0.068
Rw	0.058

Table 3-10. Fractional Atomic Coordinates and  $B_{eq}/B_{iso}$  For 7

Atom	X/a	Y/b	Z/c	B	Atom	X/a	Y/b	Z/c	B
Mo(1)	0.5003	0.1356(1)	0.7450	3.49(3)	P(1)	0.4638(2)	-0.0122(4)	0.6533(3)	3.7(1)
P(2)	0.5002(2)	0.2332(4)	0.6346(3)	3.7(1)	P(3)	0.5180(2)	0.0312(4)	0.8569(3)	3.9(1)
P(4)	0.5135(2)	0.2901(4)	0.8341(3)	4.3(1)	Si(1)	0.5866(2)	0.0235(4)	0.7649(3)	3.8(1)
O(1)	0.4167(6)	0.185(1)	0.6789(8)	9.8(5)	O(2)	0.4208(7)	0.129(1)	0.7434(9)	10.7(6)
O(3)	0.2291(8)	0.301(2)	0.5057(9)	20.62(6)	O(4)	0.324(1)	0.212(4)	0.923(2)	30.35(9)
C(1)	0.6510(6)	0.084(1)	0.7577(10)	4.2(4)	C(2)	0.6627(7)	0.065(1)	0.6980(9)	4.8(5)
C(3)	0.7074(9)	0.113(2)	0.691(1)	6.5(6)	C(4)	0.7430(9)	0.177(2)	0.751(1)	7.4(7)
C(5)	0.7321(8)	0.204(2)	0.816(1)	6.9(6)	C(6)	0.6839(7)	0.150(2)	0.8204(10)	6.1(5)
C(7)	0.5094(7)	-0.121(1)	0.6519(9)	4.1(6)	C(8)	0.5674(8)	-0.102(1)	0.7003(9)	4.6(5)
C(9)	0.6072(8)	-0.190(2)	0.698(1)	6.0(6)	C(10)	0.5926(9)	-0.285(2)	0.658(1)	6.0(6)
C(11)	0.534(1)	-0.298(2)	0.610(1)	6.3(6)	C(12)	0.4924(7)	-0.213(1)	0.6057(9)	4.6(5)
C(13)	0.4000(7)	-0.084(1)	0.6444(9)	4.0(5)	C(14)	0.3484(8)	-0.031(2)	0.612(1)	7.2(7)
C(15)	0.3010(9)	-0.090(2)	0.608(1)	7.5(8)	C(16)	0.3041(10)	-0.191(2)	0.632(1)	6.9(7)
C(17)	0.3546(9)	-0.251(2)	0.6650(10)	6.9(6)	C(18)	0.4029(8)	-0.200(2)	0.6703(9)	5.4(5)
C(19)	0.4393(7)	0.046(1)	0.5564(8)	4.0(4)	C(20)	0.4828(9)	0.129(1)	0.557(1)	4.6(6)
C(21)	0.4448(7)	0.338(1)	0.5950(9)	4.4(5)	C(22)	0.3915(8)	0.312(2)	0.537(1)	6.0(6)
C(23)	0.3501(8)	0.397(2)	0.516(1)	6.3(6)	C(24)	0.3613(9)	0.496(2)	0.551(1)	6.4(6)
C(25)	0.4155(10)	0.526(2)	0.598(1)	7.4(7)	C(26)	0.4587(8)	0.443(2)	0.628(1)	5.6(6)
C(27)	0.5582(8)	0.310(1)	0.6288(10)	4.4(5)	C(28)	0.5566(8)	0.339(2)	0.561(1)	5.8(6)
C(29)	0.5968(10)	0.407(2)	0.553(1)	7.0(7)	C(30)	0.6439(9)	0.439(2)	0.622(1)	6.6(7)
C(31)	0.6440(10)	0.404(2)	0.688(1)	7.6(8)	C(32)	0.6017(8)	0.343(1)	0.693(1)	4.9(5)

(continued)

Table 3-10. (continued)

Atom	X/a	Y/b	Z/c	B	Atom	X/a	Y/b	Z/c	B
C(33)	0.5881(6)	-0.037(1)	0.9050(10)	4.5(5)	C(34)	0.6187(7)	-0.035(1)	0.8607(9)	3.9(5)
C(35)	0.6736(8)	-0.087(2)	0.895(1)	5.6(5)	C(36)	0.6888(7)	-0.150(2)	0.9614(10)	5.7(5)
C(37)	0.6537(9)	-0.150(2)	0.9993(10)	6.4(6)	C(38)	0.6023(7)	-0.088(2)	0.9734(9)	5.0(5)
C(39)	0.4713(7)	-0.084(2)	0.8557(9)	4.2(5)	C(40)	0.4175(8)	-0.048(2)	0.849(1)	5.4(5)
C(41)	0.3812(7)	-0.133(2)	0.8485(10)	6.5(6)	C(42)	0.3981(9)	-0.247(2)	0.8578(10)	5.6(6)
C(43)	0.4508(8)	-0.272(1)	0.864(1)	4.2(5)	C(44)	0.4854(7)	-0.194(1)	0.8618(9)	4.2(5)
C(45)	0.5168(8)	0.124(1)	0.9289(10)	4.5(5)	C(46)	0.5482(7)	0.230(1)	0.9276(8)	4.2(4)
C(47)	0.5615(8)	0.413(1)	0.847(1)	4.7(5)	C(48)	0.5365(8)	0.514(2)	0.8124(10)	5.7(6)
C(49)	0.5674(10)	0.608(2)	0.814(1)	6.7(7)	C(50)	0.626(1)	0.594(2)	0.853(1)	8.4(8)
C(51)	0.6509(9)	0.494(2)	0.880(1)	8.5(8)	C(52)	0.6160(9)	0.401(2)	0.878(1)	6.5(6)
C(53)	0.4517(8)	0.357(1)	0.834(1)	5.3(6)	C(54)	0.4560(9)	0.411(2)	0.903(1)	7.1(7)
C(55)	0.403(1)	0.455(2)	0.893(2)	8.9(10)	C(56)	0.355(1)	0.454(3)	0.821(2)	13(1)
C(57)	0.358(1)	0.427(2)	0.759(2)	10(1)	C(58)	0.4028(9)	0.367(2)	0.759(1)	7.8(7)
C(59)	0.2490(8)	0.191(2)	0.547(1)	20.6264	C(60)	0.233(1)	0.189(2)	0.613(1)	20.6264
C(61)	0.2035(10)	0.299(3)	0.612(1)	20.6264	C(62)	0.2010(9)	0.368(2)	0.545(2)	20.6264
C(63)	0.284(2)	0.265(2)	0.848(3)	30.3519	C(64)	0.251(1)	0.172(4)	0.794(1)	30.3519
C(65)	0.271(2)	0.061(2)	0.836(3)	30.3519	C(66)	0.316(1)	0.086(3)	0.915(2)	30.3519

$$B_{\text{eq}} = 8\beta\pi^2(U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2) + 2U_{12}aa^*bb^*\cos\gamma + 2U_{13}aa^*cc^*\cos\beta + 2U_{23}bb^*cc^*\cos\alpha$$

**Table 3-11.** Experimental Data for the Crystallographic Analysis of  
 $[\text{MoH}_2(\text{OCOCH}_3\text{-O})\{\text{Si}(\text{Ph})\{(\text{C}_6\text{H}_4)\text{PhPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}\}_2\}*\text{THF}*\text{H}_2\text{O}]$  (**9b**)

Formula	$\text{C}_{64}\text{H}_{66}\text{O}_4\text{P}_4\text{SiMo}$
Mw	1147.14
Crystal system	monoclinic
Space group	$\text{P2}_1/\text{c}$ (#14)
Crystal Dimensions (mm)	0.30 x 0.10 x 0.10
a (Å)	23.8575(8)
b (Å)	12.1098(3)
c (Å)	19.5279(7)
$\beta$ (deg)	90.0273(8)
V (Å <sup>3</sup> )	5641.8101
Z	4
F (000)	2392.00
$\mu$ (cm <sup>-1</sup> )	4.15
Diffractometer	RAXIS-II
Radiation (wavelength, Å)	Mo Ka ( $\lambda = 0.71070$ )
Monochromator	graphite
$D_{\text{cal}}$ (g cm <sup>-3</sup> )	1.350
Temp, °C	25.0
$2\theta_{\text{max}}$ (deg)	50.7
Scan rate (deg min <sup>-1</sup> )	16.0
h, k, l Range	$0 \leq h \leq 28, 0 \leq k \leq 14, -23 \leq l \leq 23$
Unique reflections	9378
Used reflections	5376
[I > 5.00 $\sigma$ (I)]	
R	0.051
Rw	0.080

**Table 3-1.2.** Fractional Atomic Coordinates and  $B_{\text{eq}}/B_{\text{iso}}$  For 9b

Atom	X/a	Y/b	Z/c	B	Atom	X/a	Y/b	Z/c	B
Mo(1)	0.73202(2)	0.10959(4)	0.67925(3)	2.24(1)	P(1)	0.70171(8)	0.2500(1)	0.59417(9)	2.60(3)
P(2)	0.71225(8)	-0.0139(1)	0.57907(9)	2.94(4)	P(3)	0.74533(8)	-0.0412(1)	0.76484(9)	2.80(4)
P(4)	0.73730(8)	0.2201(1)	0.78513(9)	2.76(4)	Si(1)	0.81763(9)	0.2290(2)	0.6662(1)	3.20(4)
O(1)	0.6473(2)	0.1052(4)	0.7202(3)	3.3(1)	O(2)	0.5952(3)	0.0787(5)	0.6298(3)	5.1(1)
O(3)	0.5029(4)	0.0911(7)	0.5504(5)	10.0(3)	O(4)	1.0120(8)	0.031(2)	0.862(1)	23.1(10)
C(1)	0.7084(3)	0.1850(5)	0.5100(3)	3.1(1)	C(2)	0.6817(3)	0.0697(5)	0.5103(3)	3.5(2)
C(3)	0.7758(3)	0.0256(6)	0.8404(4)	3.5(2)	C(4)	0.7399(3)	0.1242(5)	0.8596(3)	3.2(1)
C(5)	0.6326(3)	0.3143(5)	0.5916(4)	3.5(2)	C(6)	0.6108(4)	0.3518(7)	0.6523(4)	4.4(2)
C(7)	0.5585(4)	0.4000(8)	0.6545(6)	6.1(3)	C(8)	0.5271(4)	0.4116(7)	0.5976(7)	6.0(3)
C(9)	0.5479(4)	0.3739(8)	0.5367(7)	6.9(3)	C(10)	0.6002(4)	0.3255(8)	0.5340(5)	5.3(2)
C(11)	0.7710(3)	-0.0771(5)	0.5339(4)	3.5(2)	C(12)	0.7657(4)	-0.1297(7)	0.4729(5)	5.4(2)
C(13)	0.8112(6)	-0.1829(7)	0.4395(5)	6.1(3)	C(14)	0.8607(5)	-0.1800(7)	0.4718(7)	6.7(3)
C(15)	0.8676(4)	-0.1339(8)	0.5328(6)	6.2(3)	C(16)	0.8235(4)	-0.0809(7)	0.5657(4)	4.9(2)
C(17)	0.6668(3)	-0.1353(5)	0.5813(4)	3.3(2)	C(18)	0.6112(4)	-0.1352(6)	0.5603(5)	4.8(2)
C(19)	0.5782(4)	-0.2270(8)	0.5695(7)	7.1(3)	C(20)	0.6005(6)	-0.3211(8)	0.5971(6)	7.2(3)
C(21)	0.6547(6)	-0.3263(7)	0.6152(5)	6.3(3)	C(22)	0.6900(4)	-0.2332(6)	0.6089(5)	4.7(2)
C(23)	0.6846(3)	-0.1124(5)	0.8020(4)	3.2(1)	C(24)	0.6400(4)	-0.1398(6)	0.7619(4)	4.2(2)
C(25)	0.5943(4)	-0.1971(7)	0.7874(6)	5.2(2)	C(26)	0.5925(5)	-0.2222(7)	0.8547(7)	5.9(3)
C(27)	0.6358(6)	-0.1983(8)	0.8951(6)	6.7(3)	C(28)	0.6821(5)	-0.1418(7)	0.8699(5)	5.6(2)
C(29)	0.7935(3)	-0.1547(5)	0.7502(4)	3.3(2)	C(30)	0.8499(4)	-0.1326(7)	0.7412(7)	6.9(3)
C(31)	0.8882(5)	-0.2156(10)	0.7284(8)	8.9(4)	C(32)	0.8708(5)	-0.3250(8)	0.7293(6)	6.6(3)

(continued)

Table 3-12. (continued)

Atom	X/a	Y/b	Z/c	B	Atom	X/a	Y/b	Z/c	B
C(33)	0.8183(5)	-0.3443(6)	0.7414(6)	7.0(3)	C(34)	0.7790(5)	-0.2632(7)	0.7519(5)	5.9(2)
C(35)	0.6843(3)	0.3195(6)	0.8114(4)	3.3(2)	C(36)	0.6922(4)	0.4322(6)	0.7989(10)	4.8(2)
C(37)	0.6523(5)	0.5076(7)	0.8134(6)	6.2(3)	C(38)	0.6037(5)	0.4756(8)	0.8423(6)	6.8(3)
C(39)	0.5940(4)	0.365(1)	0.8560(5)	6.5(3)	C(40)	0.6350(4)	0.2888(7)	0.8398(4)	4.5(2)
C(41)	0.7500(3)	0.3666(5)	0.5825(4)	2.8(1)	C(42)	0.7353(3)	0.4603(2)	0.5472(10)	3.8(2)
C(43)	0.7750(4)	0.5429(6)	0.5377(4)	4.6(2)	C(44)	0.8271(4)	0.5307(6)	0.5621(5)	5.3(2)
C(45)	0.8408(4)	0.4587(6)	0.5990(4)	4.3(2)	C(46)	0.8021(3)	0.3544(5)	0.6100(4)	3.4(2)
C(47)	0.8411(3)	0.2939(5)	0.7492(3)	3.1(1)	C(48)	0.8916(4)	0.3476(7)	0.7629(5)	5.2(2)
C(49)	0.9022(5)	0.4000(8)	0.8228(6)	6.5(3)	C(50)	0.8610(5)	0.4025(7)	0.8736(5)	5.6(2)
C(51)	0.8114(4)	0.3535(6)	0.8624(4)	4.6(2)	C(52)	0.8013(3)	0.2963(5)	0.8002(4)	3.2(2)
C(53)	0.8856(3)	0.1751(6)	0.6323(1)	4.0(2)	C(54)	0.8996(4)	0.1784(8)	0.5636(5)	5.7(2)
C(55)	0.9504(5)	0.140(1)	0.5392(7)	8.1(4)	C(56)	0.9863(5)	0.092(1)	0.5820(10)	8.8(4)
C(57)	0.9754(5)	0.088(1)	0.6534(9)	10.1(5)	C(58)	0.9241(4)	0.1255(9)	0.6732(6)	6.6(3)
C(59)	0.6016(3)	0.0932(5)	0.6912(5)	3.8(2)	C(60)	0.5492(4)	0.0948(7)	0.7355(6)	5.7(2)
C(61)	0.981(1)	-0.058(2)	0.878(2)	19(1)	C(62)	0.9341(9)	-0.020(3)	0.906(1)	16.3(10)
C(63)	0.935(1)	0.099(2)	0.907(2)	16(1)	C(64)	0.9872(10)	0.122(2)	0.881(2)	17(1)

$$B_{eq} = 8/3\pi^2(U_{11}(aa^*)^2 + U_{22}(bb^*)^2 + U_{33}(cc^*)^2 + 2U_{12}aa^*bb^*\cos\gamma + 2U_{13}aa^*cc^*\cos\beta + 2U_{23}bb^*cc^*\cos\alpha)$$

## 参考文献

- 1) 山本明夫、「有機金属化学」、裳華房 (1985).
- 2) W. A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **27**, 1297 (1988); W. A. Herrmann, R. W. Fischer, W. Scherer and M. U. Rauch, *ibid.*, **32**, 1157 (1993).
- 3) T. Ito, T. Takahashi and S. Tamura, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, **59**, 34 (1986).
- 4) K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds," 3rd ed, Wiley, NY, 1978, p. 232.
- 5) T. Uchida, Y. Uchida, M. Hidai and T. Kodama, *Acta Crystallogr.*, sect. B, **31**, 1197 (1975)
- 6) M. Sato, T. Tatsumi, T. Kodama, M. Hidai, T. Uchida and Y. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 4447 (1978).
- 7) F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry," 2nd ed., Interscience, New York, N. Y., 1966, p 333.
- 8) J. A. McGinney and J. A. Ibers, *J. Amer. Chem. Soc.*, **91**, 6301 (1969).
- 9) J. A. McGinney and J. A. Ibers, *Chem. Commun.*, 235 (1968).
- 10) N. W. Terry III, E. L. Amma and L. Vaska, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 653 (1972).
- 11) C. Djordjevic, N. Vuletic, B. A. Jacobs, M. Lee-Renslo and E. Sinn, *Inorg. Chem.*, **36**, 1798 (1997).

## 「総括」

本論文の第一部では、最初に、比較的研究例の少ない、ポリゲルマンの最も基本的なモデルとして、テトラブチルゲルマンおよびヘキサメチルジゲルマンを選び、ゲルマニウム-炭素およびゲルマニウム-ゲルマニウム結合の真空紫外光に対する基本的な光化学的挙動を検討した。モノゲルマンの真空紫外光照射では、炭素-ゲルマニウム結合の切断が起きて対応するアルキルラジカルおよびゲルミルラジカルが発生し、それからの水素の引き抜きでトリアルキルゲルマンが、またカップリングでジゲルマンが生成することが分かった。このとき重水素による標識実験から、生成したゲルミルラジカルはシリルラジカルと同様に再分配反応をすることが強く示唆された。ジゲルマンおよびトリゲルマンでは、ゲルミレンの脱離とゲルマニウム-ゲルマニウム結合の切断が競争的に起こり、アルキル基の鎖長が長くなるにつれて、前者の過程が優先することが明らかとなった。また、中間に介在するゲルミルラジカルには、不均一化反応を起こす過程が存在することが示された。

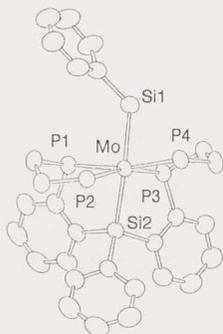
次に、電子供与性が比較的弱いテトラブチルシラン、テトラブチルゲルマンおよびテトラブチルスズを電子供与体として、電子受容体であるトリフルオロメチル置換ベンゼンと光照射下での反応を検討した。その結果、テトラブチルスズの場合には、フッ素原子の遊離を伴ってベンジル位のブチル化が主として起こるのに対して、ゲルマンおよびシランの場合には、 $\alpha$ -M-C 結合の加フッ素開裂が起こって、それぞれトリブチルフルオロゲルマンおよびトリブチルフルオロシランを生成することが分かり、同じ 14 族の間でも、元素の種類によって主反応が異なることが明らかになった。

本論文の第二部ではテトラヒドリドモリブデン錯体とフェニルシランやトリルシランの加熱下における反応を検討し、その結果ケイ素-モリブデンの結合に加えて、ケイ素と支持配位子である dppe のフェニル基のオルト位の炭素との間にも結合が生じた新規なダブルキレート錯体が得られることを見出した。

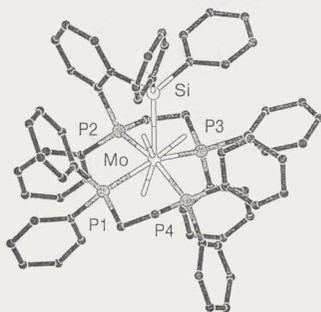
まず、テトラヒドリドモリブデン錯体  $[\text{MoH}_4(\text{dppe})_2]$  (**1**) ( $\text{dppe} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{-CH}_2\text{PPh}_2$ ) と、フェニルシランとの種々の条件下での反応を検討し、生成する錯体の各種スペクトルによるキャラクタリゼーションと、X線構造解析を行った。錯体 **1** を過剰量のフェニルシラン存在下にトルエン中で  $110^\circ\text{C}$  に加熱すると、2 分子のフェニルシランが酸化的付加をした生成物  $[\text{MoH}_2(\text{SiH}_2\text{Ph})\{\text{Si}(\text{Ph})\{(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{PhPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}_2\}]$  (**2**) が得られたが、この錯体は、X線結晶解析の結果、通常のフェニルシリル配位子の他に、ケイ素がモリブデンだけではなく、dppe のフェニル基の二つのオルト炭素にも結合した、極めてユニークなダブルキレート構造を持った錯体であることが分かった。

ジフェニルシランと錯体 **1** の反応では、ケイ素と片方の dppe のフェニル基のオルト位の一つの炭素と結合した類似な骨格を持つ錯体  $[\text{MoH}_3\{\text{Si}(\text{Ph})_2\{(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{PhPCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2\}\}]$  が得られた。

PhPCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>}}(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)| (6) が得られた。この錯体 6 の構造も X 線構造解析により解明した。その結果この錯体ではヒドリド配位子の配置が、dppe 配位子の四つのリン原子によって形成される平面に対してケイ素側に二つ、そしてケイ素と逆側に一つであることが分かった。



Complex 2

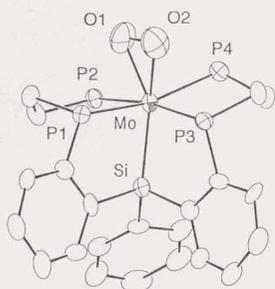


Complex 6

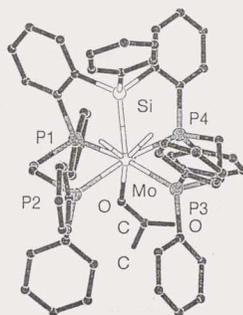
さらに、この反応を、1 に対して当量のフェニルシランを用いて行くと、2 と同じダブルキレート骨格を持ったトリヒドリド錯体 [MoH<sub>3</sub>{Si(Ph){(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)PhPCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>}}] (3) が得られた。

ひきつづき、新規錯体 [MoH<sub>3</sub>{Si(Ph){(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)PhPCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>}}] (3) の各種試薬との反応性についても検討した。錯体 3 はフェニルシランと反応し、上述の錯体 [MoH<sub>2</sub>(SiH<sub>2</sub>Ph){Si(Ph){(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)PhPCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>}}] (2) を生じた。また、錯体 3 は酸素に対して極めて敏感であり、3 を THF 溶液中で酸素と反応させたところ、酸素分子が side-on で配位した二酸素錯体 [MoH(η<sup>2</sup>-O<sub>2</sub>){Si(Ph){(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)PhPCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>}}] (7) を与えた。7 については、IR、NMR スペクトルならびに X 線構造解析によってその構造を明らかにした。錯体 7 も錯体 2 の基本骨格構造を残したまま、dppe 配位子の四つのリン原子によって形成される平面に対してケイ素とは逆側に酸素が side-on で配位していることが分かった。

さらに、錯体 3 はギ酸、酢酸、安息香酸などのカルボン酸と反応し、単座配位のカルボキシラト配位子を持つジヒドリドカルボシラト錯体 [MoH<sub>2</sub>(OCOR-O)-{Si(Ph){(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)PhPCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>}}] (9) を生成した。この中で錯体 9b の構造を X 線構造解析によって解明した。その結果、この錯体 9b も錯体 2 や錯体 7 と同様な骨格を持ち、さらにカルボキシラト配位子が単座配位していることが確認された。また、二つのヒドリド配位子は dppe 配位子の四つのリン原子によって形成される平面に対してケイ素側に位置することも分かった。

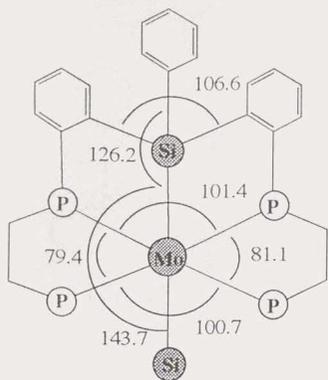


Complex 7

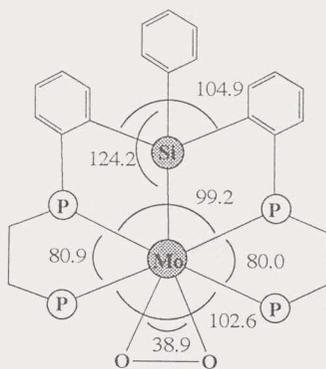


Complex 9b

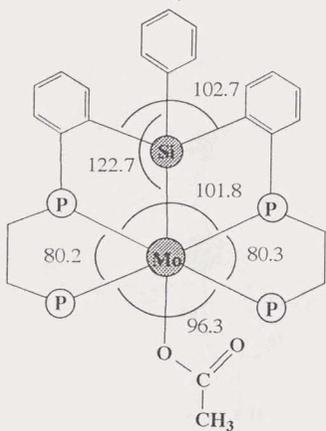
ここで、本論文で示した四つの錯体の結晶構造と以前に当研究室で報告したカテコラート錯体の構造を比較し、その結果を Figure 1 と Figure 2 に示した。



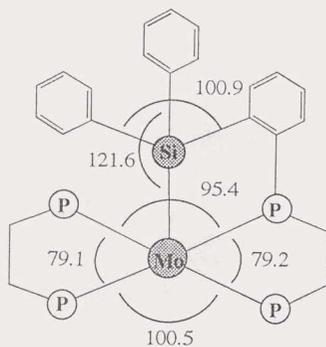
Complex 2



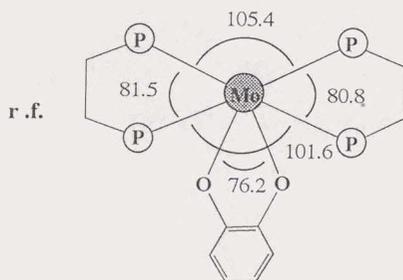
Complex 7



Complex 9b

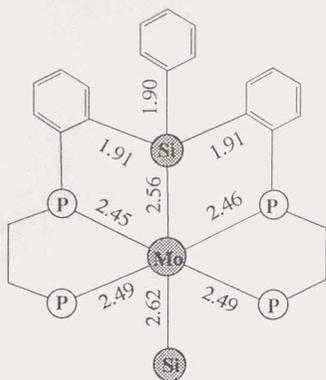


Complex 6

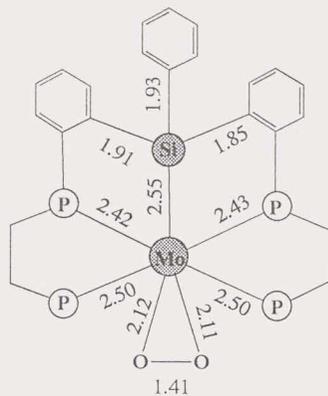


r. f.

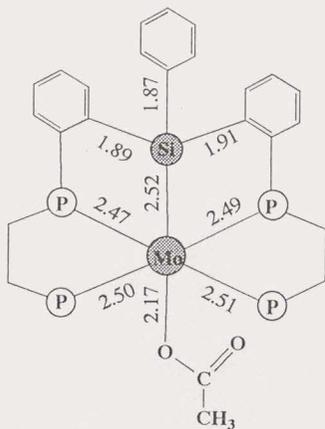
Figure 1. Bond Angles for Complexes 2, 6, 7, 9b



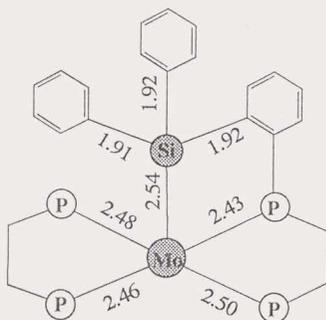
Complex 2



Complex 7



Complex 9b



Complex 6

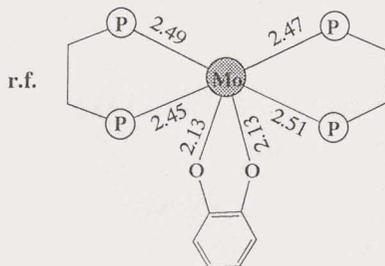


Figure 2. Bond Lengths for Complexes 2, 6, 7, 9b

Figure 1 と Figure 2 の結果を見ると新規な四つの錯体の Mo と dppe 配位子の間の相対的な結合距離と結合角度はほぼ同じ値であることが分かる。また、カテコラート錯体と比較してもあまり差がない。このことから、これら錯体においてモリブデンに結合したケイ素と dppe のフェニル基のオルト炭素との結合生成には錯体自体の立体的規制によって鑄型効果が大きな役割を果たしていることが示唆される。

以上、本論文では、アルキルモノゲルマン、ージゲルマン、ートリゲルマンの光反応性を検討し、その光化学挙動を明確にした。さらに、いくつかのケイ素-モリブデン結合を含む新規錯体を合成し、それらの構造および反応性を示すことが出来た。

発表論文・口頭発表等リスト

A. 本論文を構成する報文

- 1) 中平靖弘、周 大揚、加固昌寛、持田邦夫、「真空紫外光によるペルアルキルモノ-、ジ-、トリ-ゲルマンの溶液中における光分解反応」、日本化学会誌、**3**、253 - 257 (1994).
- 2) Yasuhiro Nakadaira, Michihiko Kawasaki, Da-Yang Zhou, and Masahiro Kako, "Photochemical Reactions of CF<sub>3</sub>-Substituted Benzens with Tetraalkylated Group 14 Organometals", *Main Group Metal Chemistry*, **17**, 553 - 557 (1994).
- 3) Da-Yang Zhou, Makoto Minato, Takashi Ito, and Mikio Yamasaki, "Novel Concurrent Formation of Mo-Si and Si-C Bonds by the Reaction between [MoH<sub>4</sub>(Ph<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] and PhSiH<sub>3</sub>", *Chem. Lett.*, 1017-1018 (1997).

B. 口頭発表

- 1) 加固昌寛、松浦雄一郎、周 大揚、森田高広、中平靖弘、持田邦夫：真空紫外光による有機14族化合物の光分解反応、日本化学会第 63 春季年会、1B314、1992、東大阪。
- 2) 川崎道彦、鳥原哲也、周 大揚、森田高広、加固昌寛、中平靖弘：有機14族化合物とベンゾトリフロリド類の光化学反応、光化学討論会、IIB 301、1992、東京。
- 3) 周 大揚、湊 盟、伊藤 卓、山崎 幹緒、小坂田 耕太郎：Mo-Si 結合を含む新規錯体の合成および反応性、日本化学会第 70 春季年会、2B129、1996、東京。
- 4) Da-Yang Zhou, Li-Bin Zhang, Makoto Minato, Mikio Yamasaki, Kohtaro Osakada, and Takashi Ito：Synthesis and Characterization of Novel Molybdenum Complexes Containing Mo-Si Bond, 43rd Symposium on Organometallic Chemistry, PA132, 1996, Osaka.
- 5) 周 大揚、湊 盟、伊藤 卓：モリブデンテトラヒドリド錯体とフェニルシランとの反応—選択的 C-H 結合活性化と Si-C 結合生成反応—、有機合成協会若手研究者のためのセミナー、1996、東京。

- 6) 周 大揚、張 麗斌、溱 盟、伊藤 卓：モリブデンテトラヒドリド錯体とジフェニルシランおよびメチルフェニルシランとの反応、日本化学会第 72 春季年会、4E330、1997、東京。
- 7) Da-Yang Zhou, Li-Bin Zhang, Makoto Minato, Mikio Yamasaki, Kohtaro Osakada, and Takashi Ito : Novel Simultaneous Formation of Mo-Si and Si-C Bonds by the Reaction between  $[\text{MoH}_4(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$  and Arylsilanes, 44th Symposium on Organometallic Chemistry, A203, 1997, Osaka.

## 謝辞

本研究を進めるにあたり終始あたたかくご指導を賜りました伊藤卓教授に深く感謝致します。

先生には研究だけではなく、また、いろいろ面で大変お世話になりました。本当に有り難うございます。

研究を進める上で、様々な御助言を頂きました横山泰助教授に深く感謝致します。

また、有益な御助言ならびに実験のご指導を頂きました湊盟助教授に深く御礼を申し上げます。

修士課程において御指導を頂きました電気通信大学の中平靖弘教授に深く感謝を申し上げます。

様々の測定をして頂きました、東京工業大学資源化学研究所の小坂田耕太郎助教授、田中正子博士、中村義之博士、D3の小泉武昭さんおよび理学電機（株）の山崎幹緒博士、横浜国立大学機器分析セータの末沢裕子助教授に深く御礼を申し上げます。

いろいろとお世話になりました伊藤研究室の皆様および横山研究室の皆様から心から感謝を申し上げます。

また、長い間に私の身元保証人としてお世話になりました横浜三協(株)の奥川壤常務に厚く御礼を申し上げます。

最後に、私を理解し励ましてくれた私の妻と家族に深く感謝します。

97年 9月

岡大揚

